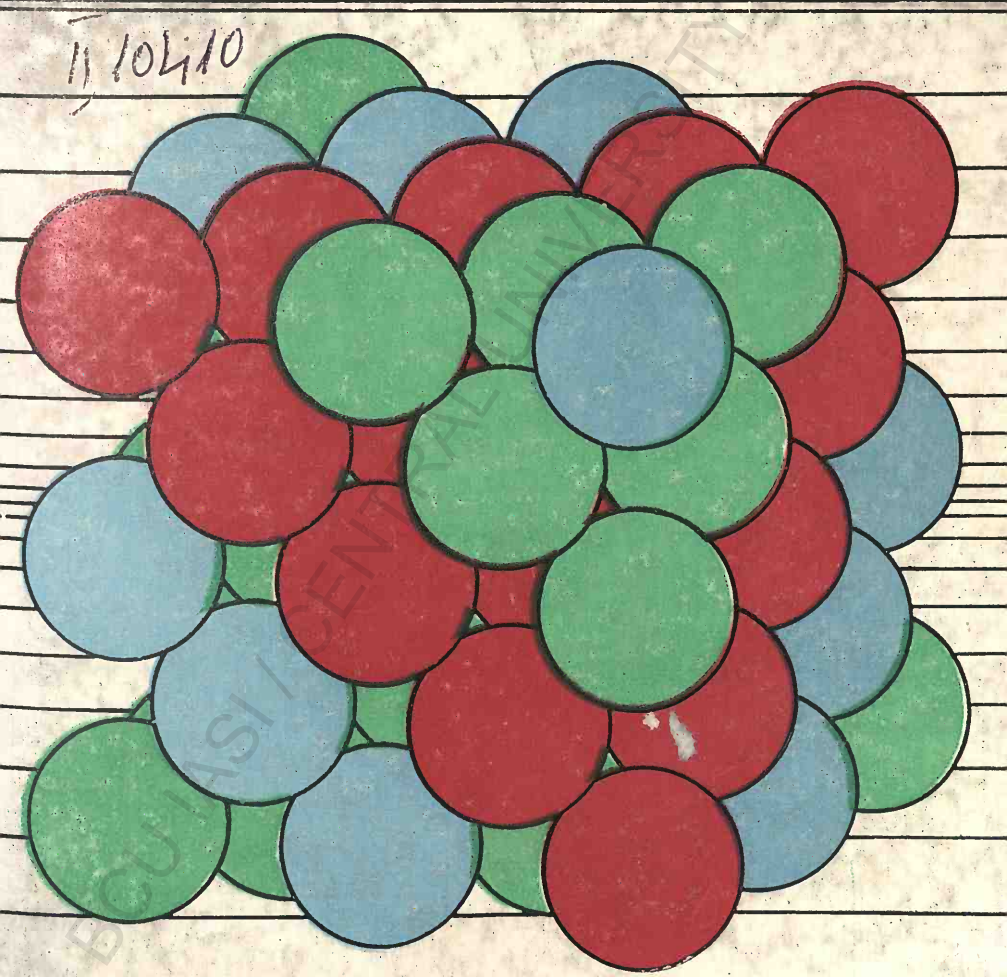
Dan Giușcă

STRUCTURA ATOMICĂ A MINERALELOR

II 10410



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editura Tehnică

DAN GIUȘCĂ

STRUCTURA ATOMICĂ A MINERALELOR

126190
B.C.U. - IASI

EDITURA TEHNICĂ
București — 1986

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Omagiu memoriei părinților mei
Maria și Dumitru

I. 43.905
Biblioteca de Geologie-Geografie
T. II 10410

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Progresul rapid al cunoașterii lumii materiale sub cele mai variate aspecte, precum și noile tehnici de cercetare cu posibilități nesfîrșite impun din ce în ce mai des o reevaluare a modului de difuzare a cunoștințelor, spre a pune la îndemîna specialiștilor în diferite domenii o bază de plecare cît mai eficientă în activitatea de cercetare. Îndeosebi impactul dezvoltării în disciplinele apropiate poate stimula gîndirea unui specialist.

Mineralogia a fost vreme îndelungată un domeniu proeminent al cercetării, din care s-au desprins alte discipline care au găsit condiții favorabile de dezvoltare, proprii sau grefate pe substanța altor domenii. Cristalografia s-a metamorfozat într-o știință vastă, cultivată deopotrivă de matematicieni, de fizicieni și de chimiști, de specialiștii în știința materialelor, care urmăresc între altele relațiile între structura cristalelor și proprietățile acestora. Geochimia a avut leagănul în institute de mineralogie dar a devenit cu timpul domeniul de cercetare a evoluției chimice a planetei la toate nivelele sale, extinzînd conceptele și metodele sale de cercetare și asupra Lunii și planetelor învecinate.

Și mineralogia și-a găsit căi proprii de dezvoltare, dar este firesc să beneficieze de progresele ce se manifestă în disciplinele care s-au desprins dintr-un trunchi altădată comun.

În literatura noastră de specialitate apar lucrări valoroase, în care se tratează probleme ale structurii metalelor, semiconductorilor, dielectricilor sau lucrări de cristalografie, chimie fizică și anorganică, spectroscopie, în care sînt incluse multe informații răzlețe despre structura mineralelor, însă greu accesibile absolvenților geologi. În schimb descrierea structurii mineralelor este oarecum neglijată; și în cea mai reprezentativă carte, Mineralogie, *scrisă de A. Codarcea, este tratată sub aspectul clasificării modelelor clasice.*

Am apreciat că este util a pune la îndemîna noii generații de geologi din țară o prezentare a structurii mineralelor care să depășească barierele tradiționale și să ușureze contactul cu domenii în plină efervescență creatoare.

Un mineral nu este nici pe departe un edificiu care poate fi asimilat în întregul său cu celula sa de bază, al cărei model mai mult sau mai puțin simplificat și schematizat este oferit în orice carte de mineralogie. El este format din atomi, care își pierd în parte însușirile

pe care le au în stare liberă și sînt mereu altele, în funcție de ambianța în care se găsesc, schimbări cu răsunet asupra legăturilor interatomice cărora se datoresc coeziunea cristalului și unele proprietăți ale sale. Aceste stări ale atomilor în cristale sînt astăzi studiate cu metode spectroscopice create în ultimele decenii și care își afirmă utilitatea și în domeniul cercetării mineralelor.

Omogenitatea unui mineral este întreruptă de prezența impurităților, de stările de dezordine în ocuparea pozițiilor echivalente geometric, de existența vacanțelor, a atomilor interstițiali. Și structura electronică prezintă diferențe fundamentale între minerale prin folosirea de orbitali comuni la doi sau mai mulți atomi, a electronilor delocalizați, care pot fi priviți de asemenea ca imperfecțiuni ale rețelelor cristaline. O aprofundare a acestor moduri de legătură va contribui în viitor la perfecționarea clasificării mineralelor. Pozițiile atomilor nu sînt fixe ci supuse la schimbări neîncetate, datorite agitației termice; anizotropia acestor vibrații este astăzi cunoscută în numeroase cazuri.

Însă mineralele sînt afectate și de imperfecțiuni de altă natură: dislocații lineare, suprafețe de maclă, structuri interstratificate, defecte care sînt consecințe ale istoriei lor, ale creșterii și modificării lor ulterioare, în noi condiții de temperatură și presiune, sau sub acțiunea solicitărilor mecanice sau radiative; mineralele au deseori și memoria acțiunilor suferite.

Mineralele sînt sisteme electronice complexe, ale căror proprietăți electrice și magnetice facilitează investigarea configurației lor.

Am parcurs oarecum programul avut în vedere la elaborarea acestui text, care se adresează îndeosebi specialiștilor geologi, nefamiliarizați cu unele elemente de bază și cu limbajul creat în unele domenii înrudite de cercetare: o tratare elementară, incompletă, a proprietăților rețelelor, îndeosebi a simetriei lor; ABC-ul structurii atomice din punctul de vedere al mecanicii cuantice, necesar pentru înțelegerea legăturilor dintre atomi și a altor probleme; conceptele de bază ale teoriei benzilor de energie; imperfecțiunile de tot felul, ca abateri de la modelele schematice. În final, sînt prezentate cîteva noțiuni despre modul de determinare a structurii atomice a mineralelor, despre spectroscopia solidului, toate acestea exemplificate în ultimul capitol prin descrierea a peste o sută de structuri ale principalelor minerale. Deși textul este succint și uneori eliptic, sper ca lucrarea de față să încurajeze pe unii geologi cu pregătire fizică-matematică mai substanțială să pună accentul în cercetările lor și pe aspectul structural al problematicii abordate.

Mulțumesc cu acest prilej conf. dr. I. Mîrza de la Universitatea din Cluj-Napoca pentru strădania de a-mi face accesibile ultimele 30 volume din Zeitschrift für Kristallographie.

Autorul

CUPRINS

I. **Ordinea geometrică și simetria rețelelor** 7

A. Simetria rețelelor cristaline 8

1. Operatori de simetrie 13
2. Grupuri punctuale 23
3. Simetria rețelelor plane 29
4. Rețele Bravais 32
5. Rețeaua reciprocă 38

B. Grupuri spațiale 39

1. Coordonatele punctelor echivalente 39
2. Descrierea grupurilor spațiale 41
3. Complexe reticulare 50

C. Împachetări compacte de sfere. Interstiții 71

D. Simetria proprietăților fizice ale cristalelor 76

II. **Constituenții structurilor cristaline** 91

A. Structura atomilor 91

1. Orbitali și caracterizarea lor prin numere cuantice 93
2. Configurația electronică a atomilor 96

B. Legăturile interatomice în cristale 99

1. Legături ionice 101
2. Legături covalente 106
3. Legături Van der Waals 113
4. Legături de hidrogen 114
5. Legături metalice 116

C. Ioni în cîmp cristalin 117

D. Proprietăți electrice ale substanțelor cristalizate 127

1. Izolatori 129
2. Conductori 133
3. Benzi de energie 136

E. Proprietățile magnetice ale mineralelor 141

BCU CLUJ — CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. Imperfecțiuni structurale. Cristale reale 150

A. Defecte punctiforme 151
B. Dislocații 156
C. Defecte plane. (Contacte intergranulare, Defecte de împachetare. Macle.) 160
D. Defecte electronice. Culoare, centre de culoare 166

IV. Determinarea structurii mineralelor 170

V. Spectroscopia solidului 176

A. Spectre de absorbție optică 177
B. Rezonanța magnetică electronică 187
C. Rezonanța magnetică nucleară 188
D. Rezonanța nucleară γ 190

VI. Descrierea structurii mineralelor 192

A. Elemente native 192
B. Săruri haloide 204
C. Sulfuri și compuși înrudiți 205
D. Oxizi, hidroxizi 238
E. Carbonați, sulfați, fosfați 264
F. Silicați 272

1. Nezosilicați 272
2. Soro- și Ciclosilicați 289
3. Inosilicați 294
4. Filosilicați 308
5. Tectosilicați 329

Bibliografie 349

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.

ORDINEA GEOMETRICA ŞI SIMETRIA REŢELELOR

Lumea minerală este alcătuită în covîrşitoare proporţie din substanţe cristalizate, caracterizate prin aranjament reticular al atomilor. De multă vreme un astfel de aranjament a fost dedus din unele proprietăţi ale cristalelor. După J. Haüy (sfîrşitul secolului al XVIII-lea) concepţia structurii reticulare decurgea din legea fundamentală a cristalografiei geometrice pe care o descoperise.

După simetria formei lor, cristalele au fost grupate în 32 clase; pe de altă parte, referindu-se la dispoziţia intimă a particulelor componente, Bravais a stabilit teoretic posibilitatea existenţei a 14 tipuri distincte de reţele.

Studiind simetria reţelelor, Sohncke a introdus noţiunea de axă de simetrie helicoidală şi a descris 65 sisteme de puncte, diferite din punct de vedere al simetriei: grupe spaţiale axiale. Schönflies a completat elementele de simetrie posibile ale reţelelor cu plane de simetrie cu alunecare şi axe de simetrie cu inversiune. Schönflies, şi pe alte căi Barlow şi Feodorov au

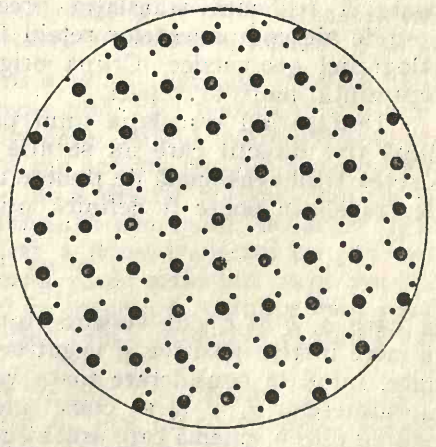


Fig. 1. Structura piritei mărită de peste 5 000 000 ori. Punctele mari — atomi de fier; punctele mici — atomi de sulf (desen după fotografie).

dezvoltat teoria grupurilor spațiale — 230 la număr — prin care se descriu aranjamentele posibile ale atomilor în cristale. Spre sfîrșitul secolului trecut teoria simetriei cristalelor era desăvîrșită, dar abia în 1919, P. Niggli a arătat posibilitatea determinării grupului spațial al cristalelor prin studiul difracției razelor X; acest fenomen a fost intuit în 1912 de M. Laue.

Experimentul a confirmat vederile lui Laue și implicit natura structurii reticulare a substanțelor cristalizate, deschizînd un cîmp vast de cercetare. În ultimii ani s-a reușit fotografierea unor structuri la grosismente de 1,5-6 milioane de ori, realizată cu microscopul electronic (v. fig. 1.). Studiul cristalografiei poate avea deci ca punct de plecare evidența structurii cristalelor în rețea tridimensională care diferențiază substanțele cristalizate de gaze, lichide, lichide cristaline și solide amorfe.

A. SIMETRIA REȚELELOR CRISTALINE

O rețea cristalină rezultă prin repetarea periodică, de-a lungul a trei direcții care nu se găsesc în același plan, a unor unități distincte: atomi, ioni, grupe de atomi sau ioni, molecule. Modurile în care poate fi realizată translația precum și descrierea aranjamentelor posibile ale componentelor rețelii formează unul din obiectivele cristalografiei geometrice. Grupa originală de particule care se repetă reprezintă motivul rețelei.

Desfășurînd translația unui punct de origine în ambele sensuri după trei direcții care nu se află în același plan se obține în final o rețea tridimensională de puncte care ocupă întreg spațiul. Operația de translație poate fi definită prin vectorii

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

în care $\vec{a}$, $\vec{b}$ și $\vec{c}$ sînt versorii după trei direcții iar u, v și w sînt numere întregi pozitive și negative (fig. 2). Mulțimea punctelor obținute, luînd în considerare toate valorile posibile pozitive și negative ale numerelor u, v și w, constituie rețeaua respectivă. Astfel definită, *rețeaua* este o schemă care arată cum se distribuie în spațiu particulele motivului asociate fiecărui nod al rețelei.

Este uzual a defini structura unei substanțe și prin întrepătrunderea rețelelor fiecărei particule a motivului.

Componentele unui cristal sînt ordonate iar rețeaua și motivul asociat definesc natura geometrică a stării de ordine a acestuia.

Ansamblul ordonat de puncte obținute prin translație după o singură direcție formează un *șir reticular*. În particular șirurile reticulare după cele trei direcții a, b și c sînt definite prin

$$\vec{T} = u\vec{a} \qquad \vec{T} = v\vec{b} \qquad \vec{T} = w\vec{c}$$

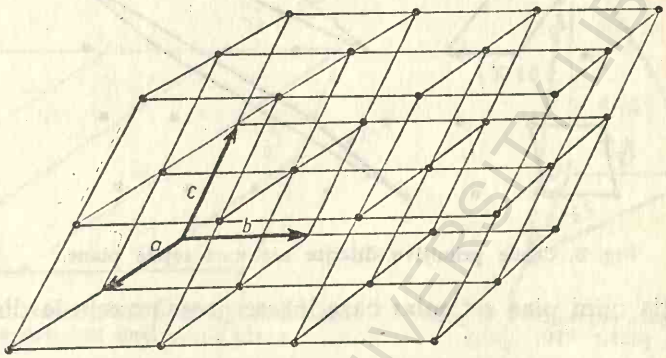


Fig. 2. Rețea definită prin vectorii $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

De remarcat că prin translația periodică a întregului șir reticular $u\vec{a}$ după direcția b naște o rețea plană $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b}$ iar rețeaua tridimensională rezultă după repetarea periodică a acestui plan reticular prin translațiile $w\vec{c}$. Versorii $\vec{a}$, $\vec{b}$ și $\vec{c}$ definesc o *celulă* căreia îi este asociat de fapt un singur nod, căci fiecare dintre cele 8 noduri este comun la 8 celule adiacente. Faptul apare evident prin deplasarea ușoară a celulei, în care caz aceasta conține un singur nod.

Există însă moduri diferite de a descrie rețeaua prin un triplet de versori, care constitue translații conjugate, deoarece închid celule cu același volum. Este indicat a folosi translații cu parametri mici, deoarece acestea caracterizează plane reticulare dens populate cu noduri, avînd un rol principal în structură. Celulele care conțin două sau mai multe noduri nu sînt celule primitive ci duble sau, în general, multiple.

Pozițiile atomilor, ale șirurilor reticulare și ale planelor reticulare se stabilesc în raport cu un sistem de axe de coordonate. Muchiile unei celule elementare oferă un astfel de sistem; acestea închid între ele unghiurile α, β și γ; α este unghiul dintre axele b și c, β — unghiul dintre axele a și c, γ — unghiul dintre a și b. Fiecărui

eristal îi este propriu un sistem de axe de coordonate precum şi unităţi de măsură a, b şi c pentru fiecare axă. În raport cu un astfel de sistem de referinţă precizarea poziţiei unui plan reticular este deosebit de simplă.

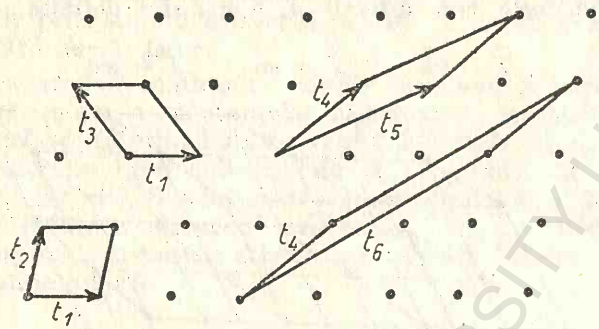


Fig. 3. Celule primitive diferite ale unei reţele plane.

Ecuaţia unui plan reticular care interceptează axele la distanţele A, B şi C este

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1$$

Înlocuind $A = \frac{a}{h'}$, $B = \frac{b}{k'}$, $C = \frac{c}{l'}$

ezultă

$$\frac{h'x}{a} + \frac{k'y}{b} + \frac{l'z}{c} = 1$$

Planul paralel care trece prin origine este

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 0$$

i care h, k, l, de data aceasta prime între ele, sînt indicii familiei e plane a căror ecuaţie generală este

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = m$$

Planul cel mai apropiat de cel care trece prin origine este

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1$$

Acest plan intersectează axele la distanţele $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ şi $\frac{c}{l}$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numărul de plane echidistante care traversează celula elementară a rețelei este $h + k + l$. Această din urmă afirmație este exemplificată în cazul unei rețele plane pentru șirul (23) (fig. 4).

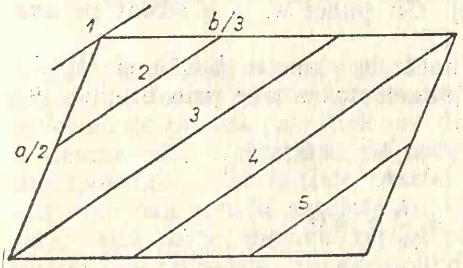


Fig. 4. Sînt cinci (2+3) șiruri reticulare (23) aparținînd unei celule plane.

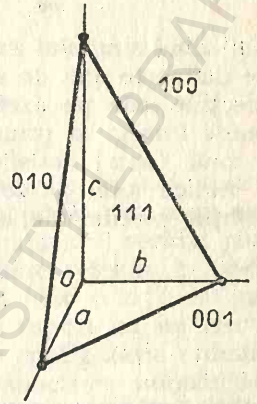


Fig. 5. Poziția planelor reticulare (100), (010), (001) și (111).

Valorile *hkl* definesc astfel orientarea familiei de plane reticulare simbolizate prin indicii săi în paranteză simplă (*hkl*) iar suma $h + k + l$ corespunde numărului de plane reticulare (*hkl*), echidistante, care traversează celula elementară (fig. 4).

Planul care trece prin primele noduri este definit de relația

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$$

iar indicii săi sînt (111). În raport cu acest plan de referință familia de plane (*hkl*) interceptează axele la distanțe proporționale cu $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$. Indicii sînt folosiți pentru stabilirea direcției planelor reticulare în raport cu planul de referință care fixează celula elementară și în consecință unitățile de măsură de-a lungul axelor de coordonate. Planele reticulare importante fiind dens populate, indicii lor sînt numere mici. În particular (100), (010) și (001) sînt planele paralele cu muchiile *b* și *c*, *a* și *c*, *a* și *b* (fig. 5); planele (*hk*0) sînt paralele cu muchia *c* etc.

Două familii de plane au în comun direcția lor de intersecție. Aceasta este o axă de zonă. Toate planele care au în comun o axă de zonă aparțin acestei zone, sînt cozonale. Planele (*hk*0) aparțin zonei axei *c*.

În funcție de translațiile elementare a, b și c direcția unei axe de zonă este definită prin relațiile

$$\frac{x}{ua} = \frac{y}{vb} = \frac{z}{wc} \quad \text{resp.} \quad \frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w} \tag{1}$$

$[uvw]$ fiind simbolul axei de zonă, exprimat prin indicii săi. Vectorul care definește axa de zonă trece prin origine și este determinat de proiecțiile sale pe axele de coordonate: ua, vb și wc (u, v, w fiind numere întregi și prime între ele). Un punct x, y, z situat pe axa de zonă $[uvw]$ satisface relația (1).

Indicii axei de zonă determinată de planele $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$ se obțin plecînd de la ecuațiile planelor care trec prin origine

$$\frac{h_1}{a}x + \frac{k_1}{b}y + \frac{l_1}{c}z = 0$$

$$\frac{h_2}{a}x + \frac{k_2}{b}y + \frac{l_2}{c}z = 0$$

Condiția ca aceste ecuații să fie satisfăcute este

$$\frac{x}{k_1l_2 - l_2k_1} = \frac{y}{l_1h_2 - h_1l_2} = \frac{z}{h_1k_2 - k_1h_2}$$

de unde rezultă indicii axei de zonă

$$u = k_1l_2 - l_1k_2$$

$$v = l_1h_2 - h_1l_2$$

$$w = h_1k_2 - k_1h_2$$

Pentru a obține condiția ca un plan (hkl) să se găsească în zona $[uvw]$ este suficient să eliminăm variabilele planului și axei ce trec prin origine

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{v} + \frac{lz}{w} = 0 \qquad \frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w}.$$

Condiția necesară este

$$hu + kv + lw = 0 \tag{2}$$

Sub o formă generală condiția ca trei plane să fie cozonale este exprimată prin determinantul

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{3}$$

BCU INSTITUTUL UNIVERSITAR

iar condiția ca trei zone să fie coplanare prin relația

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0 \qquad (4)$$

1. OPERATORI DE SIMETRIE

În cazul unui aranjament mai regulat al nodurilor rețelei, aceasta poate lua forme particulare caracterizate, de pildă, printr-un ochi în formă de prismă patratică sau de cub. Aranjamentul regulat poate fi descris prin operațiuni de simetrie care aduc rețeaua în poziții superpozabile celei inițiale. Astfel de operații sînt rotații în jurul unei axe sau rotații asociate cu inversiuni în raport cu un centru. Pe de altă parte, motivul rețelei poate avea o configurație ordonată sau poate fi asimetric. Un exemplu de obiecte asimetrice asemănătoare dar nesuperpozabile îl oferă mîna dreaptă și cea stîngă; totuși fiecare este superpozabilă imaginii celeilalte în oglindă. Se pot deosebi astfel obiecte cu totul asemănătoare, nesuperpozabile, formînd cupluri enantiomorfe. În cele ce urmează vom desemna două figuri nesuperpozabile, enantiomorfe, prin triunghiuri scalene. Pentru a studia modurile variate de repetare a motivului prin schema rețelei, este indicat a lua în considerare un motiv asimetric (fig. 6). Unele operații de simetrie aduc întotdeuna o celulă cu motive asimetrice în poziție congruentă, altele transformă motivul în enantiomorful său.

Să ne limităm pentru început la ordonarea rețelei prin operații de rotație în jurul unor axe care trec prin un nod al rețelei. Să considerăm că prin rotații de $\frac{2\pi}{n}$ se obțin n imagini congruente ale rețelei și motivului său. Axa în jurul căreia s-a efectuat rotația este o axă de rotație simplă de gradul n. Spre deosebire de alte obiecte, rețelele cristaline nu admit decît axe de simetrie de gradele 2, 3, 4 și 6 (fig. 7). Pentru a invedera această afirmație să considerăm un șir reticular al unei rețele plane

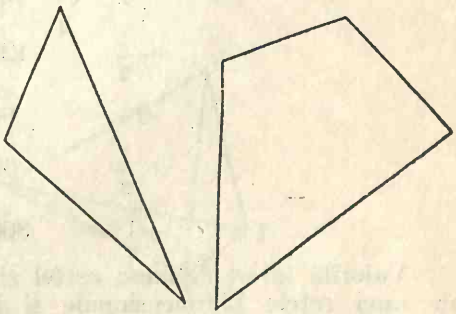


Fig. 6. Figuri asimetrice.

care admite o axă de simetrie A_n. În fiecare nod al şirului va exista o dispoziţie regulată în jurul unei astfel de axe. Prin rotaţie cu $360°/n$ în jurul axei situate în nodul *2*, punctul *1* va ajunge în punctul *5*, care va fi un nod al reţelei plane, la egală distanţă de *2*.

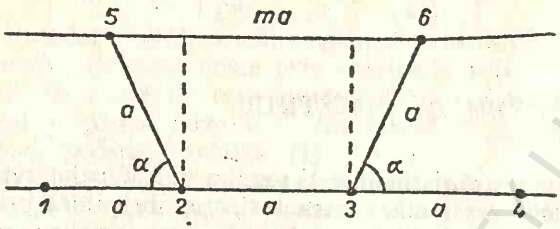


Fig. 7. Reţelele cristaline nu admit decît axe de simetrie binare, ternare, cuaternare şi senare.

În acelaşi mod un simetric al punctului *4* va fi adus în poziţia *6*. Distanţa *5—6* pe şirul paralel cu cel iniţial este un multiplu *ma* al parametrului şirului. Deoarece distanţele *2—5* şi *3—6* sînt egale cu *a*

$$ma = a + 2a\cos\varphi,$$

din care rezultă

$$\cos\varphi = \frac{m-1}{2} = \frac{N}{2}; \qquad (5)$$

m este întreg, $m - 1 = N$ de asemenea, $\cos\varphi$ poate varia între -1 şi $+1$, iar N numai între -2 şi $+2$. Pentru valorile posibile ale lui N, $\cos\varphi$ devine

$\cos\varphi$	φ	n
-1	180°	2
$-\frac{1}{2}$	120°	3
0	90°	4
$+\frac{1}{2}$	60°	6
$+1$	360° sau 0°	1

Valorile lui n definesc astfel singurele axe de simetrie posibile ale unei reţele bidimensionale şi implicit tridimensionale A_1, A_2, A_3, A_4 şi A_6, ale căror simboluri simplificate sînt 1, 2, 3, 4 şi 6.

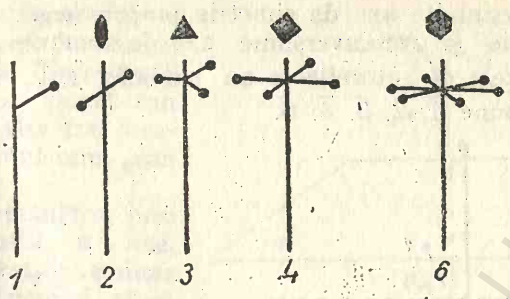


Fig. 8. Axele de simetrie proprii.

Două figuri enantiomorfe pot deveni congruente atît prin operaţia de reflexie cît şi prin inversia uneia dintre ele. În fig. 9 se arată raporturile care definesc aceste două operaţii de simetrie, planul de simetrie *m* şi centrul de simetrie *i*.

Cuplînd într-un singur operator rotaţia cu inversiunea sau cu reflexia se obţin operatori hibrizi grupînd operaţiile de simetrie care transformă o figură asimetrică în enantiomorfa sa. Aceşti operatori sînt axe de rotaţie cu reflexie, respectiv axe de rotaţie cu inversiune, denumite *axe de rotoreflexie* şi *axe de rotoinversiune*. Axele de rotaţie

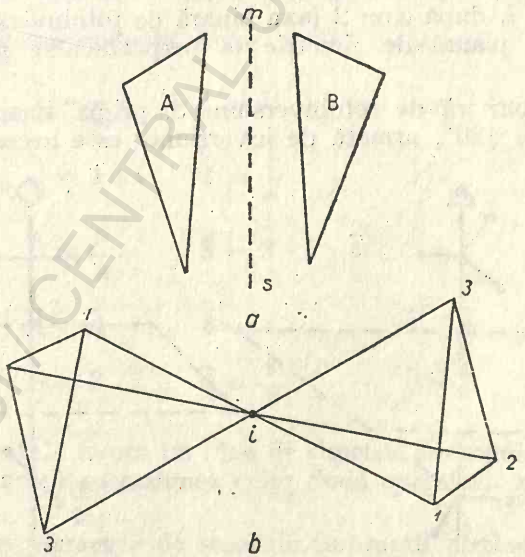


Fig. 9. Repetarea unei figuri prin reflexie (*a*) şi inversie (*b*).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

simplă sînt denumite axe de simetrie proprii (engl. *proper*) iar cele de rotoreflexie și rotoinversiune axe de simetrie improprii (engl. *improper*). Axele de rotoreflexie au simbolul $\tilde{1}$, $\tilde{2}$, $\tilde{3}$, $\tilde{4}$, $\tilde{6}$, iar cele de rotoinversiune $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$.

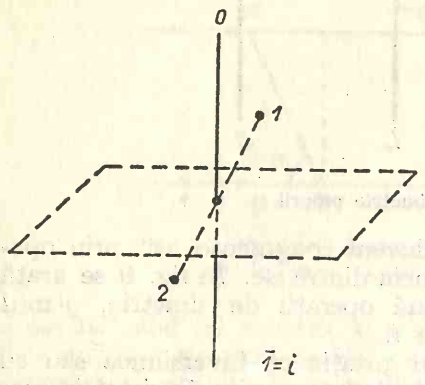


Fig. 10. Axă de simetrie improprie $\bar{1} = i$.

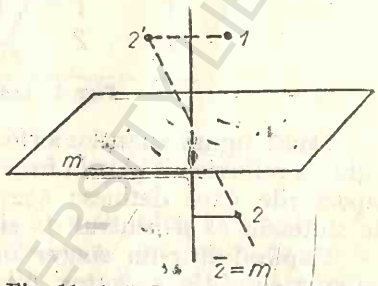


Fig. 11. Axă de simetrie improprie $\bar{2} = m$.

Operatorul $\bar{1}$ (fig. 10) este în mod evident echivalent cu centru de inversiune i, după cum $\bar{2}$ (axa binară de rotoinversiune), nu este altceva decît planul de simetrie m perpendicular pe această axă (fig. 11).

Cu axa ternară de rotoinversiune $\bar{3}$, prima imagine se obține prin rotire de 120°, urmată de inversiune; este necesară repetarea

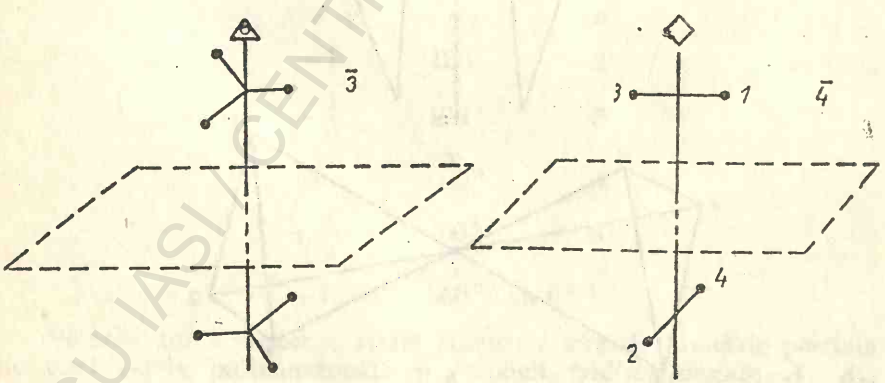


Fig. 12. Axele de rotoinversie $\bar{3}$ și $\bar{4}$.

de 7 ori a operației complexe pentru a se ajunge la poziția inițială a figurii. Se obțin 6 imagini ale unui punct sau motiv, dispuse cîte trei deasupra și dedesubtul unui plan (fig. 12).

În mod asemănător, prin operația repetată a axei cuaternare de rotoinversiune se obțin patru imagini alternînd deasupra și dedesubtul unui plan perpendicular pe axă. Axa senară de rotoinversiune nu este un operator distinct, căci din dispoziția imaginilor simetrice rezultă că acestea se obțin și prin combinația rotației în jurul unei axe ternare și oglindire în raport cu un plan perpendicular pe axă. Astfel $6 = \frac{3}{m}$ (fig. 13).

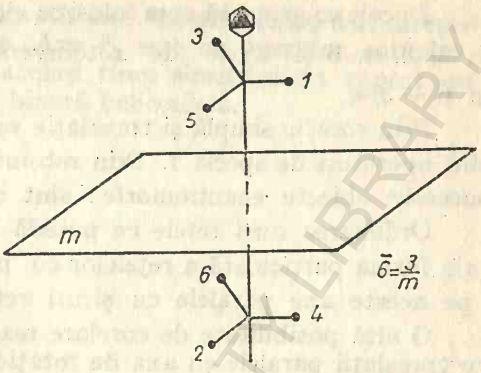


Fig. 13. Axa de rotoinversie $\bar{6} = 3/m$.

Prin operații de rotoreflexie se obțin aceleași patru grupe de imagini, cu observația că $\tilde{1} = m$, $\tilde{2} = i$, $\tilde{3} = \frac{3}{m}$, $\tilde{4} = \bar{4}$ și $\tilde{6} = \bar{3} = 3i$.

Urmează corespondența între acești operatori:

$$\tilde{1} = \frac{1}{m} \qquad \bar{1} = 1 \cdot i \qquad \bar{1} = \tilde{2}$$

$$\tilde{2} = 1 \cdot i \qquad \tilde{2} = \frac{1}{m} \qquad \bar{2} = \tilde{1}$$

$$\tilde{3} = \frac{3}{m} \qquad \bar{3} = 3 \cdot i \qquad \bar{3} = \tilde{6}$$

$$\tilde{4} = \bar{4} \qquad \bar{4} = \tilde{4} \qquad \bar{4} = \tilde{4}$$

$$\tilde{6} = 3 \cdot i \qquad \bar{6} = \frac{3}{m} \qquad \bar{6} = \tilde{3}$$

Linia orizontală indică un plan de simetrie perpendicular pe axă. Simbolul $3 \cdot i$ arată succesiunea celor două operațiuni sub formă de produs.

Reținem ca elemente de simetrie improprii distincte planul de simetrie, centrul de inversiune și axa cuaternară de rotoinversiune.

În cele ce urmează vom folosi ca elemente de simetrie axele proprii 1, 2, 3, 4, 6 și axele de rotoinversiune $\bar{1} = i$, $\bar{2} = m$, $\bar{3} = 3i$, $\bar{4}$ și $\bar{6} = 3/m$.

Prin rotație simplă și translație se repetă elementele congruente: sînt operatori de specia I. Prin rotoinversiune și rotoreflexie se obțin succesiv obiecte enantiomorfe: sînt operatori de specia II.

Ordonarea unei rețele ce posedă axe de simetrie se evidențiază prin forma particulară a rețelelor cu plane reticulare perpendiculare pe aceste axe paralele cu șiruri reticulare.

O altă posibilitate de corelare rezultă prin combinarea rotațiilor cu translații paralele cu axa de rotație. Deplasarea unui punct situat în afara axei pentru a ajunge într-o poziție simetrică în raport cu un astfel de operator poate fi descrisă ca o traiectorie helicoidală. Operatorul este o axă helicoidală de rotație. Axa este și în acest caz paralelă cu un șir reticular. Dacă axa este de gradul n, urmează ca după n rotații să se ajungă la un alt punct al rețelei care poate fi atins și prin simplă translație paralel cu axa, cu o perioadă sau multiplu al acesteia. După sensul de rotație se disting axe helicoidale drepte, stîngi sau neutre.

Notînd perioada în direcția axei cu c, după n rotații cu pasul T se atinge un alt punct al rețelei situat la distanța c sau un multiplu mc al acesteia. Astfel $n = mc$ din care mărimea pasului $T = \frac{m}{\pi} \cdot c$ exprimat în fracțiuni ale perioadei c. Se disting următoarele axe helicoidale (fig. 14) cu simbolul n_m: 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5 și 6_6.

Axele de simetrie simplă sînt cazuri particulare ale acestora, în care pasul este 0.

Axa 2_1 este o axă neutră cu pasul $c/2$. Axele 3_1 și 3_2 sînt dreaptă respectiv stîngă cu pasul $c/3$. Axele 4_1 și 4_3 sînt de asemenea dreaptă și stîngă, cu pasul $c/4$; în schimb 4_2 este neutră cu pasul $c/2$.

Remarcăm astfel că prin folosirea sensului de rotație axele 3_1 și 3_2 cu pasul $c/3$ și resp. $2c/3$ sînt de fapt axă dreaptă și axă stîngă cu același pas $c/3$. Aceeași observație pentru 4_1 și 4_3 cu pasul $c/4$ și 6_1 și 6_5 cu pasul $c/6$.

Observăm, de asemenea, că axa 4_2 este și axă binară simplă iar 6_2 și 6_4 sînt în același timp și axe binare.

Revenind, 6_1 și 6_5 au caractere asemănătoare, dar sînt axe drepte și stîngi; planele reticulare perpendiculare pe aceste axe se succed la

intervale de $c/6$; axele 6_2 și 6_4 sînt atît axe ternare helicoidale drepte respectiv stîngi cît și axe binare. Axa 6_3 este un operator complex, distribuția punctelor fiind în același timp simetrică în raport cu axa ternară simplă cît și cu axa binară helicoidală.

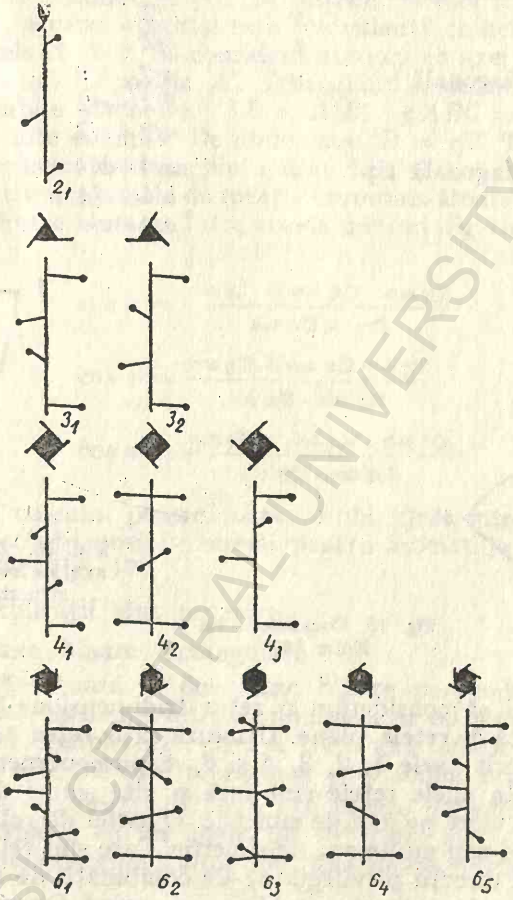


Fig. 14. Axele de simetrie helicoidale.

O axă de simetrie are direcția unui șir reticular și este perpendiculară pe un plan reticular. Rețeaua fiind infinită, există de fapt o infinitate de axe de simetrie de fiecare tip, dispuse regulat. Este suficient să se cunoască distribuția operatorilor de simetrie în celula elementară.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Translaţia poate fi asociată şi unui plan de simetrie care devine plan de simetrie cu alunecare. Raportînd alunecarea la sistemul de axe de coordonate al reţelei se disting:

alunecare axială după axele	x	$a/2$
	y	$b/2$
	z	$c/2$
alunecare diagonală	n	$a/2+b/2$
		$b/2+c/2$
		$a/2+c/2$
alunecare diagonală tip (diamant)	d	$a/4+b/4$
		$b/4+c/4$
		$a/4+c/4$

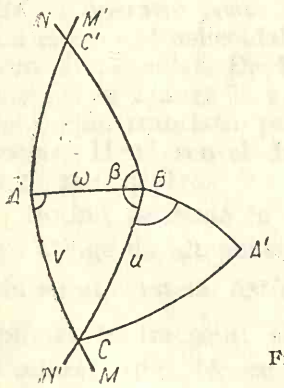


Fig. 15. Construcţia lui Euler [8].

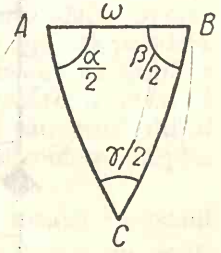


Fig. 16. Asociaţia a trei axe de simetrie (în construcţia lui Euler).

Este posibil să considerăm o reţea tridimensională prin juxtapunerea periodică de reţele plane. Urmează că o reţea tridimensională nu admite decît axele 1, 2, 3, 4 şi 6, dispuse perpendicular pe un plan reticular. În unele reţele sînt însă şi alte seturi de plane reticulare perpendiculare pe axe de simetrie. O astfel de reţea este simetrică în raport cu mai multe axe de simetrie. Care sînt relaţiile unghiulare între aceste direcţii privilegiate? Ce combinaţii de axe sînt posibile? Euler a rezolvat aceste probleme cercetînd figuri simetrice în raport cu mai multe axe de ordinele 2, 3, 4 sau 6, stabilind combinaţiile posibile ale acestor operatori corelaţi în grupe de cîte trei.

O rotaţie α în jurul unei axe A, urmată de alta β în jurul unei axe B, poate fi realizată şi prin rotaţia γ în jurul unei a treia axe C.

Să considerăm intersecţia cu o sferă a axelor A şi B care trec prin centrul sferei şi care închid între ele unghiul ω. Trasînd pe

sferă un segment AM, acesta va fi adus în poziția $M'A$ prin rotația α față de axa A. În mod analog un segment BN va ajunge în poziția BN' prin rotație cu unghiul β în jurul axei B. Intersecția C a celor două segmente rămîne nemișcată deoarece prima rotație o aduce în C' iar a doua o readuce în poziția inițială. C este astfel urma unei axe de rotație, a cărei operație este echivalentă cu cele două operații definite de axele A și B. Să considerăm mișcarea axei A în jurul axei B care este adusă în poziția A'. Triunghiurile sferice ABC și $A'BC$ sînt superpozabile deoarece $AB = A'B$, $\sphericalangle ABC = \sphericalangle A'BC = \beta/2$ iar latura BC este comună. De unde $\sphericalangle ACB = \gamma/2$. Toate elementele esențiale se regăsesc în triunghiul sferic ABC și anume $\alpha/2$, $\beta/2$, $\gamma/2$, u, v, w, respectiv unghiurile de rotație corespunzătoare axelor A, B, C și unghiurile dintre acestea. Între aceste mărimi (fig. 16) există relațiile cunoscute

$$\cos u = \frac{\cos \alpha/2 + \cos \beta/2 \cdot \cos \gamma/2}{\sin \beta/2 \sin \gamma/2}$$

$$\cos v = \frac{\cos \beta/2 + \cos \alpha/2 \cos \gamma/2}{\sin \alpha/2 \cdot \sin \gamma/2}$$

$$\cos w = \frac{\cos \gamma/2 + \cos \alpha/2 \cdot \cos \beta/2}{\sin \alpha/2 \cdot \sin \beta/2}.$$

Realizînd calculul pentru toate combinațiile între axele *2*, *3*, *4* și *6* se obțin soluții posibile numai pentru asociațiile 222, 322, 422, 622, 233 și 432 (fig. 17).

Cîteva explicații sînt necesare.

222 trei axe binare rectangulare

322 o axă ternară și două axe binare perpendiculare pe axa ternară, închizînd între ele un unghi de 60°; grupul de operatori se completează cu o a treia axă binară. Simetria minimală este 32 care reprezintă și simbolul grupului.

422 o axă cuaternară și două axe binare perpendiculare pe axa cuaternară, cu un unghi de 45° între ele. Axa cuaternară impune existența a altor două axe binare, normale pe primele două.

622 o axă senară și trei axe binare perpendiculare pe aceasta, închizînd între ele unghiuri de 60°. Asociația cuprinde și alte trei axe binare, la 30° față de primele.

233 Axele binare sînt rectangulare iar dispoziția lor corespunde normalelor pe fețele unui cub, în timp ce axele ternare sînt orientate după diagonalele acestuia, trecînd prin colțurile

cubului. Simetria completă cuprinde trei axe binare şi patru axe ternare. Întrucît asocierea axei binare cu o axă ternară înclinată una faţă de cealaltă cu 54°44′ este suficientă pentru a genera din aproape în aproape întreaga colectivitate de operatori, simbolul grupului este 23 (diferit de 32!)

432 unghiurile $\sphericalangle 4-2=45°$, $\sphericalangle 2-3=35°16'$, $\sphericalangle 4-3=54°44'$. Simetria completă: trei axe cuaternare, 4 axe ternare şi şase axe binare. Simbolul grupului 432.

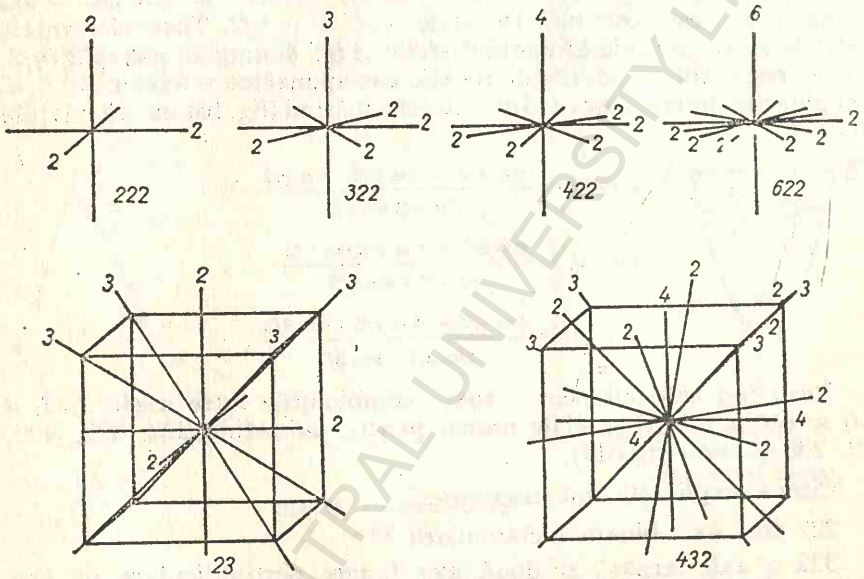


Fig. 17. Combinaţiile posibile ale axelor 2, 3, 4 şi 6 [8].

Cele trei rotaţii sînt intim asociate; să le notăm A_α, B_β şi C_γ. Un punct al unei figuri care posedă această simetrie va fi adus în poziţia iniţială prin rotaţii α şi β în acelaşi sens şi rotaţia γ în sens contrar. Deci ultima poziţie este de identitate cu cea iniţială. În formalismul teoriei grupurilor, rotaţiile succesive sînt notate ca produse, în cazul operaţiilor menţionate.

$$A_\alpha B_\beta = C_{-\gamma}$$

Înmulţind ambii termeni cu C_γ şi remarcînd că $C_\gamma \cdot C_{-\gamma} = 1$, adică identitatea, deoarece este evident că această relaţie înseamnă revenirea la situaţia iniţială, ajungem la expresia

$$A_\alpha \cdot B_\beta \cdot C_\gamma = 1$$

Cu aceste proprietăți cele trei rotații formează un grup în înțelesul teoriei grupurilor, deoarece le revin următoarele atribute:

1. Fiecare membru al grupului multiplicat cu el însuși sau cu un alt membru al grupului dă naștere unui membru al grupului.

2. Multiplicarea a trei membri ai grupului este asociativă, adică

$$A \cdot (BC) = (AB) \cdot C$$

3. Un membru al grupului este identitatea.

4. Fiecare membru al grupului are un invers care este de asemenea membru al grupului, astfel încît înmulțit cu acest element produce identitatea, de exemplu $A_\alpha \cdot A_{-\alpha} = 1$.

De remarcat că elementele grupului sînt, în acest context, nu operatorii înșiși ci operațiunile singulare, de exemplu o rotație în jurul unei axe A în sens direct sau invers.

2. GRUPURI PUNCTUALE

Ca etapă intermediară în examinarea simetriei structurilor cristaline vom urmări simetriile rezultate prin combinarea operatorilor 1, 2, 3, 4, 6 și $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{4}$, adică vom ignora translațiile de orice fel ce caracterizează axele helicoidale și planele de simetrie cu alunecare, precum și translațiile proprii rețelei, aceste elemente descriind simetria în jurul unui punct. De aici și denumirea de *grupuri punctuale* pentru combinațiile de elemente de simetrie astfel considerate.

Grupurile punctuale joacă un rol considerabil în studiul formei cristalelor. Una din proprietățile cele mai caracteristice ale acestora este de a fi limitate de fețe plane, ceea ce le conferă înfățișarea de poliedre. Aceste fețe sînt de fapt paralele cu plane reticulare de mare densitate, ceea ce permite o apreciere a formei celulei rețelei. Poliedrele cristaline posedă simetria unuia din grupurile punctuale. Acestea sînt în număr de 32 și au făcut primul obiect al studiilor de mineralogie, deoarece prin perfecțiunea lor mineralele au oferit exemplare remarcabile de poliedre cristaline.

Și rețelele cristalografice pot fi examinate din punctul de vedere al operațiunilor care repetă întreg spațiul în jurul unui punct care rămîne nemișcat, în speță un nod.

Din forma poliedrelor cristaline mineralogii au dedus existența a 32 *clase de simetrie* reprezentînd combinațiile axelor de simetrie proprii și improprii. În cristalografia modernă, termenul *clasă* are

un alt înțeles, accentul fiind pus nu pe operatori ci pe operațiunea singulară de simetrie; astfel o axă senară cuprinde 6 operațiuni de simetrie distincte în cuprinsul a 360°, adică rotații de 60°.

O observație de ordin general privește natura axei rezultate prin combinarea a două axe proprii, a două axe improprii sau a două axe diferite. Reamintim că o rotație în jurul unei axe proprii de simetrie transformă o figură în congruenta sa, iar în jurul unei axe improprii, în enantiomorfa sa. O axă proprie va rezulta fie din combinarea a două axe proprii, fie a două axe improprii, iar o axă improprie din combinația unei axe proprii cu o axă improprie sau invers. Combinațiile posibile vor fi deci

PPP, IIP, IPI sau *PII*

Derivarea grupurilor punctuale.

a. Axele de simetrie proprii, precum și combinațiile lor stabilite mai sus oferă un set de grupuri punctuale avînd simbolurile

(1)	1	(7)	32
(2)	2	(8)	422
(3)	3	(9)	622
(4)	4	(10)	23
(5)	6	(11)	432
(6)	222		

Grupul 23 cuprinde trei axe binare rectangulare între ele și patru axe ternare care rezultă prin automultiplicare succesivă cînd cele două axe 2 și 3 fac între ele un unghi de 54°44′. Situarea în locul al doilea a axei 3 semnifică că acesta nu este unic. Simbolul 23 este diferit de 32.

Axele de simetrie improprii considerate individual corespund grupurilor

(12)	$\overline{1}=i$	(15)	$\overline{4}$
(13)	$\overline{2}=m$	(16)	$\overline{6}=6\cdot\overline{2}=\frac{3}{m}$
(14)	$\overline{3}=3\cdot i=3\cdot\overline{1}$		

din care $\overline{3}$ și $\overline{6}$ reprezintă combinații de axe proprii și improprii de ordine diferite dispuse paralel.

b. Un alt set de grupuri punctuale rezultă din combinația a două axe proprii și improprii de același ordin $n \cdot \bar{n}$, având aceeași direcție

(17) $\quad 2 \cdot \bar{2} = \frac{2}{m}$

$\quad 3 \cdot \bar{3} = \bar{3}$

(18) $\quad 4 \cdot \bar{4} = \frac{4}{m}$

(19) $\quad 6 \cdot \bar{6} = \frac{6}{m}$.

Pentru $n = \bar{1}$ și $n = 3$ se obține axa de simetrie improprie $\bar{n}$.

c. În continuare, în grupurile cu axe proprii deja considerate se menține prima axă ca atare și se înlocuiesc celelalte prin axe improprii ($n \rightarrow \bar{n}$). Se obțin asociații de tipul *PII*:

(20) $2\bar{2}\bar{2} = 2mm$ (23) $6\bar{2}\bar{2} = 6mm$

(21) $3\bar{2} = 3m$ (24) $2\bar{3} = \frac{2}{m}3$

(22) $4\bar{2}\bar{2} = 4mm$ (25) $4\bar{3}\bar{2} - \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m} =$

$= \frac{4}{m}\bar{3}m = 4\bar{3}m$

Pentru combinațiile $2\bar{3}$ și $4\bar{3}\bar{2}$ axele improprii 3 certifică existența centrului de inversiune. Acesta din urmă, asociat cu axe de ordin par, semnifică și prezența planelor de simetrie perpendiculare pe aceste axe, așa cum de altfel este specificat în simbolul grupurilor.

d. A doua situație, *IPI*, duce la următoarele combinații de operatori

$\bar{2}\bar{2}\bar{2} = m2m = 2mm$ (27) $\bar{6}\bar{2}\bar{2} = 62m$

(26) $\bar{4}\bar{2}\bar{2} = \bar{4}2m$ (28) $\bar{4}\bar{3}\bar{2} = \bar{4}3m$

Primul simbol $m2m$ trebuie transcris $2mm$ deoarece 2 este singura axă. Combinația 233 nu are sens, deoarece axele ternare nu pot fi decît de un singur fel, echivalente.

e. Cea de a trei suită *IIP* duce la următoarele soluții:

$\bar{2}\bar{2}2 = mm2$ $\qquad$ $\bar{6}\bar{2}2 = \bar{6}m2$

$\bar{4}\bar{2}2 = \bar{4}m2 = \bar{4}2m$ $\qquad$ $\bar{4}\bar{3}2 = \frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$

Simbolul pentru $\bar{4}m2$ este $\bar{4}2m$ pentru ca axele binare să corespundă axelor de coordonate.

f. O ultimă asociație cuprinde combinațiile axelor proprii cu axe improprii dispuse în aceeași direcție:

(29) $\frac{2}{\bar{2}}\,\frac{2}{\bar{2}}\,\frac{2}{\bar{2}} = \frac{2}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m} = mmm$

(30) $\frac{3}{\bar{3}}\,\frac{2}{\bar{2}} = \bar{3}\,\frac{2}{m} = \bar{3}m$

$\frac{2}{\bar{2}}\,\frac{3}{\bar{3}} = \frac{2}{m}\,\bar{3} = \bar{3}m$

(31) $\frac{4}{\bar{4}}\,\frac{2}{\bar{2}}\,\frac{2}{\bar{2}} = \frac{4}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m} = \frac{4}{m}\,mm$

(32) $\frac{6}{\bar{6}}\,\frac{2}{\bar{2}}\,\frac{2}{\bar{2}} = \frac{6}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m} = \frac{6}{m}\,mm$

$\frac{4}{\bar{4}}\,\frac{3}{\bar{3}}\,\frac{2}{\bar{2}} = \frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m} = \frac{4}{m}\,\bar{3}m$

Sisteme cristalografice. Este obișnuit a grupa aceste combinații de operatori după forma particulară pe care o impun celulei elementare sau unei celule multiple. Notînd cu a, b și c muchiile celulei, iar cu α, β, γ unghiurile dintre acestea, se disting șase tipuri de celule (tabelul 1). Geometria rețelei este folosită pentru cuprinderea grupelor punctuale în sisteme cristalografice.

Raportînd rețeaua la un sistem propriu de axe de coordonate și anume la muchiile unei celule, geometria acesteia este descrisă de translațiile elementare a, b, c și de unghiurile α, β, γ dintre acestea.

În sistemul triclinic $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ iar $a \neq b \neq c$. În sistemul monoclinic una din axe este perpendiculară pe celelalte două $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$ iar translațiile sînt diferite între ele. În descrierile de minerale se obișnuiește ca axa de simetrie să fie așezată orizontal, paralel cu observatorul (OY), pe cînd cristalografii preferă ca axa principală 2 să fie verticală.

Sistemul rombic este caracterizat prin axe de coordonate rectangulare $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ și translații $a \neq b \neq c$. Axa cuaternară impune o specializare a parametrilor $a = b \neq c$. Pentru cristalele hexagonale $\alpha = \beta = 90°$, dar $\gamma = 120°$, iar $a = b \neq c$.

La unele cristale cu simetrie ternară este indicată raportarea la un sistem de axe dirijate după muchiile unui romboedru, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$, în care caz $a = b = c$. Din fig. 23 rezultă că celula hexagonală triplă poate avea două noduri în interiorul său, dispuse

Tabelul 1. **Sisteme cristalografice**

Sistemul	Simetria celulei primitive	Geometria celulei	Grupuri punctuale
triclinic	$\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta = \gamma$	1, $\bar{1}$
monoclinic (clinorombic)	$2/m$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	2, m, $2/m$
rombic (ortorombic)	$2/m$ $2/m$ $2/m$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	222, $2mm$, mmm
patratic (tetragonal)	$4/m$ $2/m$ $2/m$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4, $4/m$, 422, $4mm$ $\bar{4}am$, $4/mmm$
enar (hexagonal)	$6/m$ $2/m$ $2/m$ $32/m$	$a = b \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	3, $\bar{3}$, 32, $3m$, $\bar{3}m$ 6, $\bar{6}$, 622, $6mm$ $\bar{6}2m$, $6/mmm$
cubic (izometric)	$4/m$ 3 $2/m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	23, $2/m$ $\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $4/m$, $\bar{3}m$

Constante cristalografice

Sistemul triclinic	a_0, b_0, c_0, α, β, γ
Sistemul monoclinic	a_0, b_0, c_0, β.
Sistemul rombic	a_0, b_0, c_0 $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Sistemul patratic	a_0, c_0 $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Sistemul hexagonal	a_0, $c_0(\gamma = 120°)$ $\alpha = \beta = 90°$; a_0, α (rețea romboedrică)
Sistemul cubic	a_0, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

de-a lungul diagonalei sale mari, la înălțimi de 1/3 și 2/3 din parametrul c. În cazul acesta rețeaua poate fi descrisă avantajos prin celula romboedrică menționată.

Notația lui Schönflies. În afară de notația grupului punctual prin înscrierea numărului minim de operatori de simetrie ce o caracterizează, se păstrează în paralel notația introdusă de Schönflies. Operațiunile de simetrie corespunzătoare unei axe de simetrie proprie formează grupuri ciclice. Astfel rotația în jurul unei axe cuaternare

aduce figura într-o poziție de congruență după rotații de 0, $\pi/2$, π, și $3\pi/2$. Repetarea rotației fundamentale $\pi/2$ reprezintă în teoria grupurilor puteri ale acesteia și anume 0, 1, 2, 3, ansamblul formînd un grup ciclic cu simbolul C ; pentru un grup ciclic clasele de simetrie 1, 2, 3, 4 și 6 au primit notațiile C_1, C_2, C_3, C_4, și C_6.

Grupurile cu axe binare asociate unei axe principale reprezintă grupuri diedrice și anume D_2, D_3, D_4, D_6.

Grupurile neciclice 432 și 23 cu axele dirijate după muchiile și diagonalele unui cub sînt grupul octaedric O și grupul tetraedric T, după poliedrele ce posedă această simetrie.

Grupurile cu axe improprii sînt simbolizate explicitîndu-se operatorul caracteristic ; centrul de inversiune $\bar{1}$ este simbolizat prin

Tabelul 2. **Simbolurile grupurilor punctuale după Schönflies**

Simetria minimă	1	2	3	4	6				
Simbolul	C_1	C_2	C_3	C_4	C_6				
Simetria minimă	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$					
Simbolul	C_i	C_s	C_{3i}	S_4					
Simetria minimă	222	32	422	622	23	432			
Simbolul	D_2	D_3	D_4	D_6	T	O			
Simetria minimă	$\frac{2}{m}$	$\frac{3}{m}$	$\frac{4}{m}$	$\frac{6}{m}$	$\frac{2}{m}\,mm$		$\frac{4}{m}\,mm$		$\frac{6}{m}\,mm$
Simbolul	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{6h}	D_{2h}		D_{4h}		D_{6h}
Simetria minimă	$2m$	$3m$	$4mm$	$6mm$	$\frac{2}{m}\,\bar{3}$		$\frac{4}{m}\,\bar{3}m$		
Simbolul	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	T_h		O_h		
Simetria minimă	$\bar{4}2m$	$\bar{3}m$	$\bar{4}3m$						
Simbolul	D_{2d}	D_{3d}	T_d						

litera i, planul de simetrie $\bar{2}$ prin litera v dacă este vertical și paralel cu axa principală, prin litera h dacă este dispus orizontal, prin litera d dacă este diagonal între axele binare ale grupurilor diedrice. În sfîrșit grupului $\bar{4}$ i s-a atribuit simbolul S_4. În tabelul 2 se redă corespondența între simbolurile grupurilor punctuale.

3. SIMETRIA REȚELELOR PLANE.

Simetria rețelelor plane poate fi descrisă de cele cinci axe (1, 2, 3, 4 și 6) precum și de combinațiile acestora cu plane de simetrie, singurii operatori care transformă o figură plană în enantiomorfa sa; rezultă în total 10 grupuri de simetrie: 1, 2, 3, 4, 6, *m*, *2mm*, *3mm*, *4mm* și *6mm*.

Ce consecință are combinația unei rotații cu translație în plan? Să considerăm două noduri corelate prin translația AA' și axele respective localizate în aceste noduri, caracterizate prin rotația α (fig. 18). Să desenăm linia *1* astfel ca unghiul cu normala la șirul reticular AA' să fie $\alpha/2$. Rotația α aduce linia *1* în poziția *2* iar prin translație în poziția *3* care trece prin A. Intersecția B a liniilor *1* și *3* rămîne imobilă, astfel că linia *3* se regăsește după rotația liniei *1* în jurul lui B cu unghiul α. Deci

$$A_\alpha \cdot t_1 = B_\alpha$$

relație valabilă pentru întreaga rețea plană. Distanța de la B la șirul reticular AA', adică distanța între șirurile reticulare A și B este

$$\frac{AA'}{2} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}.$$

Întrucît o axă de rotație n realizează n rotații distincte, fiecare din acestea trebuie combinată cu translația respectivă, de fapt cu translațiile $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$ și $\vec{t}_1 + \vec{t}_2$ care caracterizează rețeaua plană.

Să combinăm o rețea plană definită prin vectorii $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$ și $\vec{t}_1 + \vec{t}_2$ cu axe binare perpendiculare pe planul rețelei. În cazul axelor binare,

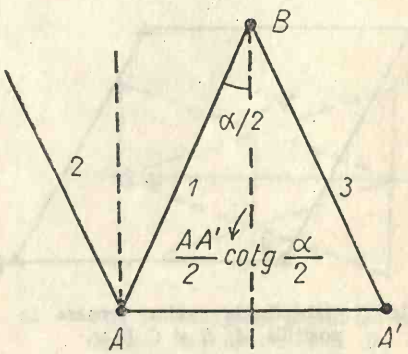


Fig. 18. Asociația unei rotații cu translații în planul perpendicular pe axă.

operațiunea elementară este o rotație de 90° iar punctul B se găsește la jumătarea distanței t_1, deoarece ctg 90°=0 (fig. 19). În mod analog există axe binare neechivalente la jumătatea distanței t_2 și a diagonalei celulei $t_1 + t_2$, neechivalente, deoarece nici o operație de simetrie nu le suprapune (fig. 20). Celelalte axe binare proprii rețelei se obțin prin translațiile $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$, $\vec{t}_1+\vec{t}_2$ aplicate pozițiilor deja obținute.

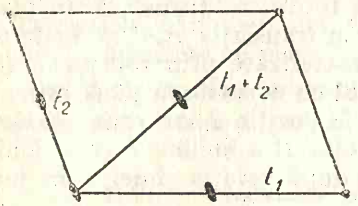


Fig. 19. Asociația unei axe binare cu translațiile t_1, t_2 și $t_1 + t_2$ [8].

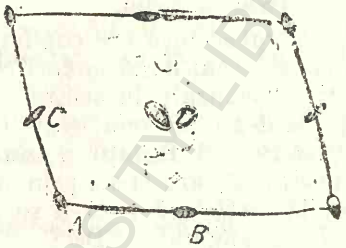


Fig. 20. Distribuția axelor binare neechivalente A, B, C și D în celula plană paralelogram [8].

Dacă axa este ternară, $\alpha = \frac{2\pi}{3}$, translațiile t_1 și t_2 sînt echivalente. Este deci suficient a combina rotațiile din A_1 numai cu translațiile $\vec{t}_1$ și $\vec{t}_1 + \vec{t}_2$. Rotațiile sînt $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ și $\frac{4\pi}{3}\left(-\frac{2\pi}{3}\right)$ Se obțin pentru ambele translații aceleași două soluții B și C situate pe diagonala mare a celulei (fig. 21). Sînt deci trei familii de axe ternare neechivalente în A, B și C. Celula are forma a două triunghiuri echilaterale juxtapuse iar pozițiile B și C se găsesc la intersecția înălțimilor coborîte din fiecare vîrf (fig. 21).

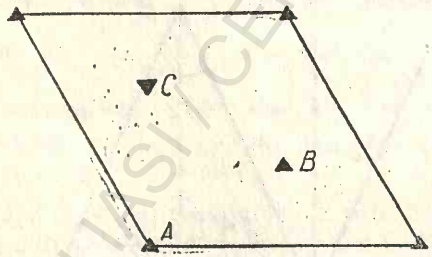


Fig. 21. Distribuția axelor ternare în pozițiile A, B și C [8].

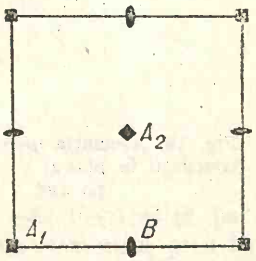


Fig. 22. Distribuția axelor cuaternare A_1, A_2 și a axelor binare B [8].

Şi axa cuaternară ($\alpha=90°$) determină echivalenţa translaţiilor $\vec{t}_1$ şi $\vec{t}_2$. Prin aceleaşi mijloace se arată că celula este pătrată, cuprinde o familie de axe cuaternare echivalente A_1 în colţurile sale (rotaţie 0°), o a doua familie de axe cuaternare A_2 în centrul celulei B (rotaţie 90°) şi în plus familia de axe binare situate în mijlocul laturilor (rotaţie 180°) (fig. 22).

Combinaţia axelor senare cu translaţiile $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$ şi $\vec{t}_1+\vec{t}_2$ se manifestă în asociaţia familiilor de axe senare A, axe ternare B şi axe binare C. Axele senare sînt localizate în colţurile celulei, cele ternare pe diagonala mare a acesteia iar cele binare atît la jumătatea laturilor rombului elementar cit şi în centrul său (fig. 23).

Rezumînd, se disting următoarele tipuri de reţele: paralelogram (axele 1 şi 2), pătrat (axa 1) şi romb cu deschidere de 120° (axele 3 şi 6).

În continuare vom examina şi combinaţiile dintre axe şi plane de simetrie $1m$, $2mm$, $3mm$, $4mm$ şi $6mm$, observînd că forma celulelor în ultimele trei cazuri sînt aceleaşi cu a celor caracterizate numai prin axele 3, 4 şi 6.

În cazul planului de simetrie m ($\bar{2}$), un nod al reţelei se va înscrie pe şirul reticular perpendicular pe planul de simetrie, şi anume, fie în acest plan, fie în afara sa; în acest din urmă caz planul intersectează şirul reticular la jumătatea distanţei între două noduri (fig. 24). Mai departe, să examinăm combinaţiile posibile ce rezultă prin asocierea a două astfel de şiruri paralele, cu păstrarea planului de simetrie. Se obţin două tipuri de celule, una dreptunghiulară cu axe binare în

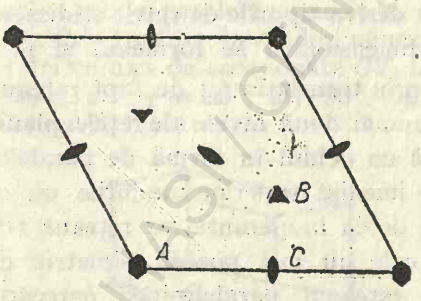


Fig. 23. Distribuţia axelor de simetrie 6, 3, 2 (*A*, *B*, *C*) în celula hexagonală [8].

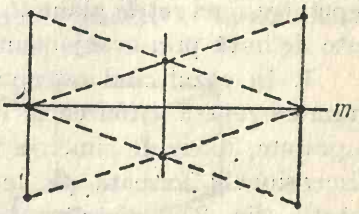


Fig. 24. Cele două poziţii ale nodurilor faţă de un plan de simetrie [8].

Tabelul 3. **Rețelele plane compatibile cu grupurile planare**

Forma ochiului	Grupuri punctuale
Paralelogram	1, 2
Dreptunghi	*m*, 2*mm*
Dreptunghi, tip diamant (primitiv romb)	*m*, 2*mm*
Pătrat	4, 4*mm*
Romb (120°)	3, 3*m*, 6, 6*mm*

noduri și alta rombică primitivă respectiv dreptunghiulară dar dublă, cu axe de simetrie binare în interiorul celulei (fig. 25). Natura simetriei cristaline este compatibilă așadar cu aceste cinci tipuri de rețele plane (fig. 26).

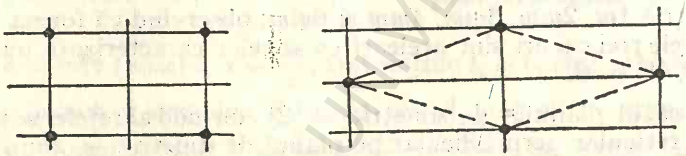


Fig. 25. Celule plane cu ochi dreptunghiular.

4. REȚELE BRAVAIS

Plecînd de la rețele plane se pot deriva tipurile de rețele tridimensionale. În principiu, o rețea tridimensională se formează și prin repetarea unei rețele plane ($\vec{t}_1$ și $\vec{t}_2$) prin translația $\vec{t}_3$; de fapt rețeaua este definită prin aranjamentul a numai două nivele ale rețelei plane.

1. În cazul cînd rețeaua plană cu ochiul în formă de paralelogram se repetă astfel că la nivelul imediat superior nodurile nu se suprapun, axele de simetrie binare devin inoperante iar rețeaua tridimensională formată pe această cale nu mai posedă simetrie de rotație (fig. 27*a*). Celula primitivă este un paralelipiped oarecare. Este rețeaua caracteristică sistemului triclinic care posedă în mod necesar centru de simetrie. Celula are simbolul $\bar{1}P$.

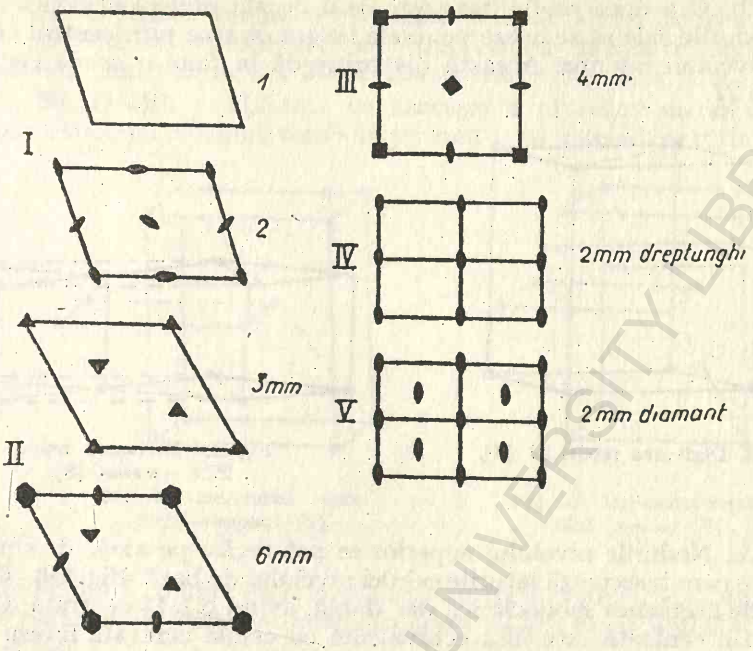


Fig. 26. Cele 5 tipuri de rețele plane ($I-V$) cu distribuția axelor de simetrie 1, 2, 3*mm*, 4*mm*, 6*mm* și 2*mm*. Celula dreptunghiulară este simplă sau de tip diamant.

2a. În cazul cînd translația $\vec{t_3}$ aduce nodurile celorlalte nivele pe axele de simetrie binare din colțurile celulei nivelului de bază, muchea celulei paralelă cu axele binare este perpendiculară pe celelalte două. Prin tradiție, în studiul mineralelor axele de simetrie sînt dispuse paralel cu axa de coordonate OY. Celula este primitivă cu parametrii $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$. Este celula primitivă monoclinică $2P$ (fig. 27 b).

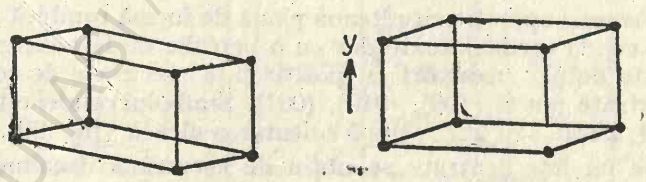


Fig. 27. Derivarea rețelelor $1P$ și $2P$ [8].

2b. O a doua posibilitate este de a decala nivelul al doilea astfel ca nodurile sale să se aşeze pe axele binare ce trec prin centrul celulelor nivelului inferior. Această dispoziţie dă în final o celulă centrată intern $2I$.

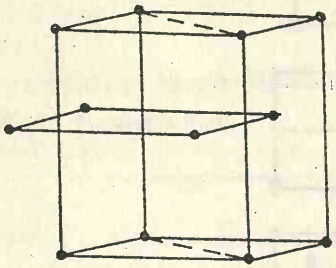


Fig. 28. Derivarea reţelei $2I$ [8].

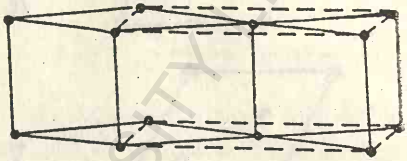


Fig. 29. Derivarea reţelei, $222C-mmmC$ [8].

2c. Nodurile nivelului superior se pot regăsi pe axele de simetrie binare care bisectează laturile celulei nivelului de bază (fig. 29). Celula este de asemenea monoclinică dar dublă, avînd o faţă centrată. Celula cu baza centrată este însă echivalentă cu celula centrată intern descrisă mai sus.

Se obţin astfel pentru sistemul monoclinic două celule distincte, primitivă $2P$ şi centrată intern $2I$.

3a. Reţeaua plană cu simetria $2mm$ are formă dreptunghiulară, axele de simetrie aflîndu-se la intersecţia planelor de simetrie. Păstrarea axelor de simetrie în reţeaua tridimensională necesită ca nodurile nivelului superior să fie dispuse pe axele de simetrie; se ajunge la o celulă primitivă cu nodurile dispuse pe acele axe binare care se află în colţurile celulei nivelului de bază. Celula este de forma unui paralelipiped rectangular; este o celulă caracteristică sistemului rombic $222P$ sau $mmmP$, cu trei muchii rectangulare.

3b. Aceeaşi operaţie cu reţeaua plană de formă rombică D (dublă) creează o celulă asemănătoare dar cu o pereche de feţe centrate $222C$. Celula este dublă; în raport cu poziţia faţă de axele de coordonate, feţele centrate pot fi (100), (010), (001). Simbolul celulei este în acest caz $222\ A$, $222B$, sau $222C$, după orientarea aleasă (fig. 29).

Celule cu feţe centrate se obţin de asemenea decalînd nivelele succesive cu jumătate din distanţa internodală t_1 sau t_2. Reţelele sînt în cazul acesta de tipul A respectiv B (fig. 30).

3c. O situație nouă se manifestă prin decalarea nivelelor astfel ca nodurile să corespundă centrului celulei inferioare. Este celula rombică centrată intern 222 *I* sau mmm*I*. (fig. 31).

3d. O altă posibilitate de asociere a nivelelor succesive apare prin corelarea vîrfului rombului primitiv al rețelei centrate cu cen-

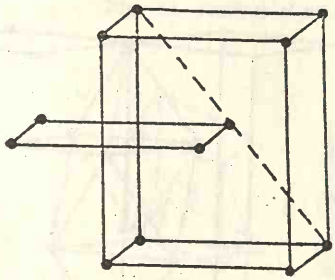


Fig. 30. Derivarea rețelei $222A-mmmA$ [8].

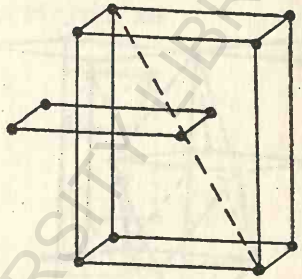


Fig. 31. Derivarea rețelei $222I-mmmI$ [8].

trul ochiului rombic de la nivelul *O*. În fig 32 este redată celula triplă cu toate fețele centrate, celula rombică 222*F* sau cu simbolul mmm*F*. (fig. 32).

Rețelele cristalelor rombice pot fi primitive *P*, centrate intern *I*, cu o pereche de fețe centrate *A*, *B* sau *C* și cu toate fețele centrate *F*.

4a. Cu rețeaua plană patratică se obțin două tipuri de rețele tridimensionale 4*P* și 4*I*. Prima rezultă prin juxtapunerea rețelelor plane astfel ca nodurile unui nivel să se găsească pe axele cuaternare din colțurile celulei nivelului precedent. Celula tridimensională este primitivă și are forma unei prisme patratice.

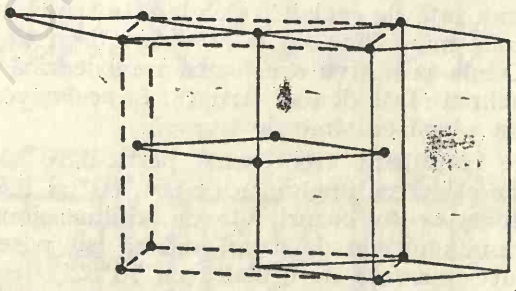


Fig. 32. Derivarea rețelei $222F-mmmF$ [8].

4b. Deplasarea celui de al doilea nivel pentru ca nodurile sale să se localizeze pe axele cuaternare ce trec prin centrul ochiurilor rețelei inferioare generează celula pătratică centrată intern I, care este dublă.

5a. Să considerăm în continuare celulele de formă rombică, alcătuite prin juxtapunerea a două triunghiuri echilaterale. Păstrarea

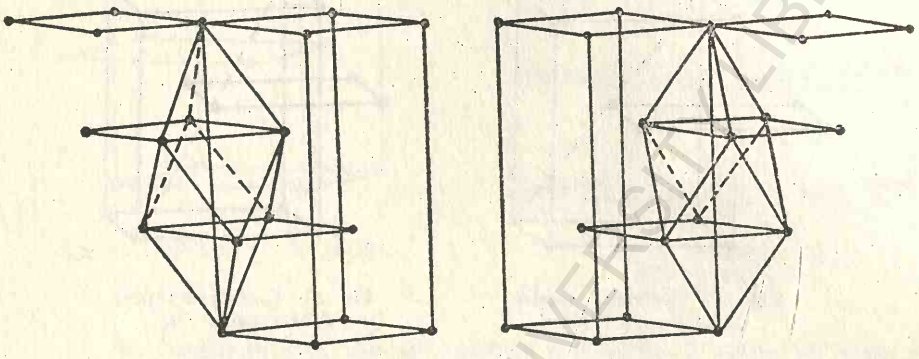


Fig. 33. Derivarea rețelei R [8].

axelor senare dispuse în nodurile rețelei plane nu este posibilă în rețeaua tridimensională decît prin suprapunerea nivelelor astfel ca nodurile să se găsească pe aceste axe. Rețeaua formată are celula primitivă $3P$, de forma unei prisme rombice cu unghiul $\gamma = 120°$.

5b. Simetria hexagonală a ansamblului se pierde prin decalarea nodului A în pozițiile succesive B și C, care corespund axelor ternare din interiorul celulei plane. Nodul 000 se transpune în pozițiile 2/3, 1/3, z și 1/3, 2/3, z. Succesiunea nodurilor în nivelele succesive poate fi $ABCABC$ sau $ACBACB$, corespunzînd la două orientări diferite rotite cu 60° una față de cealaltă. Celula este triplă cu nodurile dispuse pe diagonala mare (fig. 33) la nivelele $c/3$ și $2c/3$. Simetria sa este ternară. Celula primitivă are forma romboedrică R, cu muchile egale și egal înclinate față de axa ternară. La același rezultat se ajunge folosind rețeaua plană cu simetrie ternară.

6. Sînt de considerat trei cazuri particulare ale celulei romboedrice, anume acelea cu unghiul α de 90°, 60° și 109°28′ = 180° − −70°32′. În toate aceste cazuri rețeaua tridimensională are ochiul primitiv sau unul multiplu de formă cubică și posedă patru axe ternare, înclinate una față de cealaltă cu 70°32′, dispuse după diagonalele cubului.

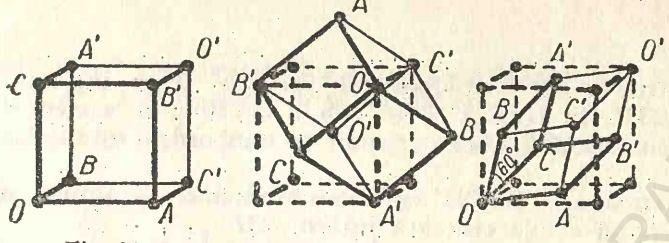


Fig. 34. Derivarea reţelelor cubice 23*P*, 23*I*, 23*F*.

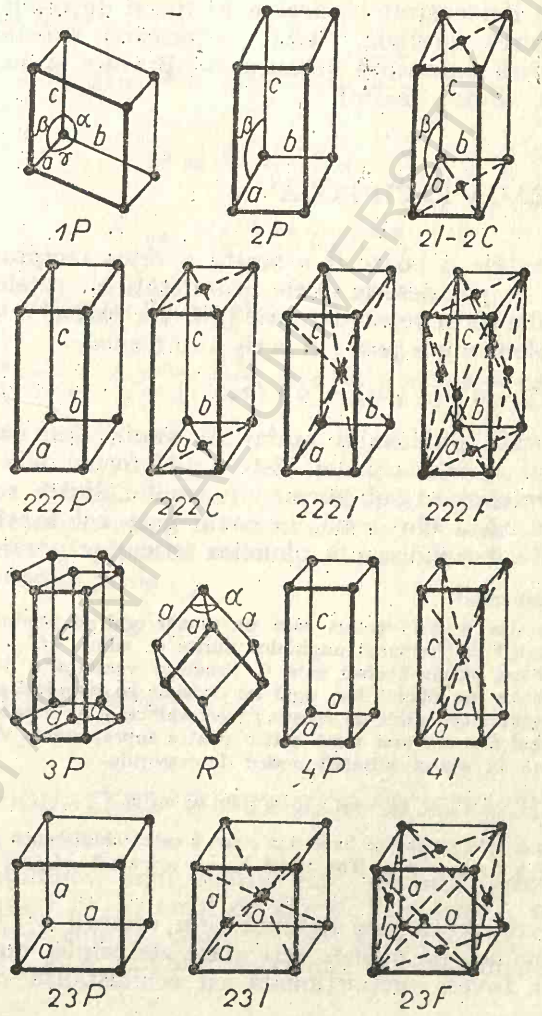


Fig. 35. Reţelele spaţiale Bravais.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pentru $\alpha = 90°$ romboedrul primitiv trece în cub primitiv, rețeaua $23P$. În cazul $\alpha = 60°$ ochiul multiplu al rețelei este un cub cu fețe centrate $23F$, al cărui raport cu romboedrul este redat în figura 34.

Valoarea $\alpha = 109°23'$ corespunde unei rețele duble cu simetrie cubică, avînd celula centrată intern, $23I$.

Celula cubică primitivă sau multiplă se bucură de proprietăți remarcabile: $a=b=c$ și $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Bravais a demonstrat că aceste 14 tipuri de rețele spațiale (fig. 35) sînt singurele posibile. Structura oricărei substanțe cristaline poate fi descrisă cunoscînd rețeaua sa Bravais și motivul atomic asociat unuia dintre noduri.

5. REȚEAUA RECIPROCĂ

Fiecărei rețele îi poate fi asociată o rețea reciprocă prin intermediul căreia se pot descrie unele proprietăți ale rețelei directe.

Să considerăm o rețea definită prin vectorii a, b, și c. Volumul V al celulei elementare poate fi scris sub forma

$$V = a \cdot (b \times c) = b \cdot (a \times c) = c \cdot (a \times b), \qquad (6)$$

adică sub forma produsului scalar al unuia din vectori cu produsul vectorial al celorlalți doi. Este o altă formă de a exprima volumul unui paralelipiped sub forma produsului dintre suprafața bazei și înălțime; aceasta din urmă, în cazul unei celule elementare, nu este altceva decît echidistanța planelor reticulare paralele cu baza.

Reamintim următoarele:

Produsul scalar a doi vectori este un număr egal cu produsul mărimii celor doi vectori, înmulțit cu cosinusul unghiului dintre ei, adică $AB = ab \cos (AB)$. Produsul a doi vectori perpendiculari este 0. Produsul vectorial a doi vectori este un vector perpendicular pe planul lor, egal ca mărime cu numărul care exprimă suprafața paralelogramului definit de aceștia; vectorul rezultat este orientat astfel ca, văzută de-a lungul său, cea mai mică rotire pentru suprapunerea vectorului A peste B să se găsească în sensul mișcării acelor de ceasornic.

$$V = a \cdot (b \times c \sin \alpha) \cos 0, \qquad (7)$$

în care $b \times c \sin \alpha$ este suprafața bazei iar $a \cos 0$ este echidistanța planelor reticulare (100) sau $V = b \times c \sin \alpha \cdot d_{100}$. Tot astfel $V = a \times c \sin \beta \cdot d_{010}$ și $V = a \times b \sin \gamma \cdot d_{001}$.

Rețeaua reciprocă este definită prin vectorii a^*, b^*, c^*. Aceștia sînt perpendiculari pe planele reticulare ale celulei directe iar mărimea lor este invers proporțională cu echidistanța dintre acestea.

Astfel vectorul a^* este perpendicular pe planul vectorilor b și c de unde rezultă $a^* \cdot b = 0$, $a^*c = 0$ și tot astfel

$$b^* \cdot a = b^*c = 0 \quad \text{și} \quad c^*a = c^* b = 0.$$

Pe de altă parte, prin definiție

$$a^* = \frac{1}{d_{100}} \qquad b^* = \frac{1}{d_{010}} \qquad c = \frac{1}{d_{001}}$$

și ținînd seama de (7)

$$V = b \times c \sin \alpha \, \frac{1}{a^*} \quad \text{sau} \quad a^* = \frac{b \cdot c \sin \alpha}{V} = \frac{\vec{b}\,\vec{c}}{V}$$

$$b^* = \frac{c \cdot a \sin \beta}{V} = \frac{\vec{c}\,\vec{a}}{V}$$

$$c^* = \frac{a \cdot b \sin \gamma}{V} = \frac{\vec{a}\,\vec{b}}{V}$$

Comparînd cu relațiile (6) rezultă

$$a^* = \frac{\vec{b}\,\vec{c}}{V} \quad b^* = \frac{\vec{a}\,\vec{c}}{V} \quad c^* = \frac{\vec{a}\,\vec{b}}{V} \quad \text{și} \quad a = \frac{V}{\vec{b}\,\vec{c}} \quad b = \frac{V}{\vec{a}\,\vec{c}} \quad c = \frac{V}{\vec{a}\,\vec{b}}$$

$$a^* \cdot a = 1 \quad b^*b = 1 \quad c^*c = 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8$$

În rețeaua directă vectorul $ha + kb + kl$ reprezintă un nod al rețelei iar în rețeaua reciprocă vectorul $ha + kb + lc$ definește punctul reprezentativ al planului reticular hkl iar distanța dintre noduri echidistanța acestor plane.

B. GRUPURI SPAȚIALE

1. COORDONATELE PUNCTELOR ECHIVALENTE

Poziția atomilor unui motiv este definită prin coordonatele fiecăruia în raport cu sistemul de axe de coordonate, respectiv muchiile celulei elementare. Coordonatele x, y, z se dau în fracțiuni ale parametrilor a, b, c. Colțurile celulei au coordonatele 000, 100,

010, 001, 110, 011, 101, 111, Centrul celulei $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, centrul feţelor $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $1\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 1\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1$. Aceste poziţii sînt lipsite de grade de libertate.

Un grad de libertate au, de exemplu, poziţiile dispuse pe muchii, fiind necesară o singură valoare pentru fixarea poziţiei: $x00$, $0y0$, $00z$, şi mai departe $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z$ etc. iar două grade de libertate au punctele situate într-un anumit plan, de exemplu $0yz$, $x0z$, $xy0$. Punctele xyz, cu poziţie oarecare în cadrul celulei, au trei grade de libertate.

Patru puncte simetrice în raport cu axa cuaternară au coordonatele corelate: xyz, $\bar{x}\bar{y}z$, $\bar{y}\bar{x}z$, yxz.

Numărul de poziţii echivalente rezultă din operaţiunile de simetrie care le repetă. Numărul maxim de poziţii echivalente revine poziţiilor cu trei grade de libertate ocupate de figuri enantiomorfe.

Punctele unui set de poziţii echivalente prezintă anumite proprietăţi de simetrie. Numărul de poziţii ale unui set stabileşte rangul său z. Numărul scade cu cît poziţia are o simetrie mai ridicată şi nu poate fi deci repetată de toate elementele de simetrie. Fiecărui set de poziţii îi este proprie o anumită simetrie a acestuia.

Într-o reţea plană poziţia este definită de două coordonate, x şi y. În reţeaua cu celulă dreptunghiulară poziţia generală va avea coordonatele x, y. În reţeaua cu simetria $2mm$ se disting următoarele seturi de poziţii echivalente:

Z	Simetria poziţiei	Coordonatele punctelor
4	1	$x, y;\ \bar{x}\bar{y},\ x, \bar{y};\ \bar{x}\ \bar{y}$
2	m	$0, y;\ 0, \bar{y}$
2	m	$x, 0;\ \bar{x}, 0$
2	m	$\frac{1}{2}, y;\ \frac{1}{2}, \bar{y}$
2	m	$x, \frac{1}{2};\ \bar{x}, \frac{1}{2}$
1	mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
1	mm	$\frac{1}{2}, 0$
1	mm	$0\ \frac{1}{2}$
1	mm	$0, 0$

Originea este o poziție specială de rang 1 la intersecția a două plane m; de asemenea și celelalte poziții cu aceeași simetrie. Aceste patru poziții speciale sînt neechivalente, deoarece nu pot deriva una din alta prin operațiunile de simetrie ale rețelei. În tabela precedentă sînt menționate și patru seturi de cîte două poziții dispuse într-un plan de simetrie. Pozițiile de rangul 4 au simetria 1 adică identitatea.

Articolele de specialitate cuprind constantele reticulare a, b, c, α, β, γ, precum și coordonatele atomilor, exprimate în funcție de constantele a, b, c.

De un deosebit interes pentru problemele structurale sînt și distanțele între atomi, de pildă între atomii ce alcătuiesc poliedrul de coordinație sau între aceștia și atomul central.

Fie doi atomi cu coordonatele $x_1y_1z_1$ și $x_2y_2z_2$; distanța la centru a celor doi atomi este dată de relația

$$r_1 = x_1a + y_1b + z_1c$$

$$r_2 = x_2a + y_2b + z_2c$$

iar distanța dintre ei de relația

$$d_{12} = (r_2 - r_1)^2 = (x_1 - x_2)^2\, a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 +$$
$$+ 2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)ab \cos\gamma + 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)bc \cos\alpha +$$
$$+ 2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)ca \cos\beta$$

Prin rafinarea metodelor și tehnicilor de determinare structurale aceste distanțe pot fi obținute cu precizie de sutimi de angström.

2. DESCRIEREA GRUPURILOR SPAȚIALE

Structura cristalelor se manifestă ca o stare ordonată a componentelor, definită prin operațiuni de translație, de rotație, de inversiune și de reflexie care fac posibilă descrierea modului în care se repetă în spațiu elementele motivului.

Totalitatea operațiunilor de simetrie ale unui cristal, adică modul în care se asociază și se distribuie în spațiu axele de rotație, axele helicoidale, planele de simetrie, planele de simetrie cu alunecare și centrele de inversiune constituie un *grup spațial*.

S-a demonstrat de multă vreme că operatorii de simetrie se pot asocia în numai 230 grupuri spațiale. Operatorii de simetrie fiind distribuiți regulat în rețeaua cristalului este suficient pentru a carac-

teriza un grup spațial să cunoaștem așezarea lor în celula elementară primitivă sau multiplă, mai precis în rețeaua Bravais corespunzătoare. Ignorînd translațiile reticulare, ansamblul axelor proprii și improprii alcătuiește grupul punctual. Cunoscînd mai departe care este natura și distribuția fiecărui tip de axă — simplă, helicoidală, plan de simetrie simplu sau cu alunecare — simbolizăm, plecînd de la grupul punctual, totalitatea grupurilor spațiale izogonale* acestuia. Invers, se obține grupul punctual corespunzător unui grup spațial înlocuind în simbolul acestuia axele helicoidale și planele de simetrie cu alunecare prin operatorii cu translație zero. Astfel grupul spațial *P6/mmc* aparține grupului punctual *P6/mmm* cu celulă primitivă. Unui grup punctual îi corespund grupurile spațiale care diferă între ele numai prin natura axelor proprii și improprii. Rețelele Bravais formează cadrul în care este descrisă simetria grupurilor spațiale. Este astfel necsar a menționa dacă rețeaua este primitivă *P*, centrată *I*, cu o pereche de fețe centrate *A*, *B* sau *C*, cu toate fețele centrate *F* iar în cazul cristalelor hexagonale dacă este primitivă *P* sau romboedrică *R*.

Prin introducerea rețelelor Bravais cuprinse explicit în simbol prin natura primitivă sau centrată a celulei și prin simetria acesteia, configurația structurii se limitează la descrierea simetriei motivului asociat fiecărui nod al rețelei, deoarece din fiecare nod spațiul este văzut în același fel.

Ca introducere în studiul grupurilor spațiale vom prezenta cele 17 *grupuri planare* de simetrie, plecînd de la cele cinci rețele plane, dintre care patru primitive (corespunzătoare rețelelor Bravais). Acestora se corelează 10 grupuri punctuale și 17 grupuri plane de simetrie.

Grupul punctual 1

1. Paralelogram. Celula este primitivă iar simetria limitată la axa 1. Simetria este deci *p*1. Fiecare punct are două grade de libertate; coordonatele sale sînt x, y.

Grupul punctual 2

2. Paralelogram. Celula este primitivă iar rețeaua are patru fascicule de axe binare neechivalente. Simbolul *p*2. Poziția generală are două puncte echivalente x, y și $\bar{x}$, $\bar{y}$ corelate prin axă binară. Poziții singulare pe axele binare sînt $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, 0 ; 0, $\frac{1}{2}$; 0, 0.

---

* Grupele de simetrie sînt izogonale dacă repetarea prin operatori implică aceleași unghiuri de rotație.

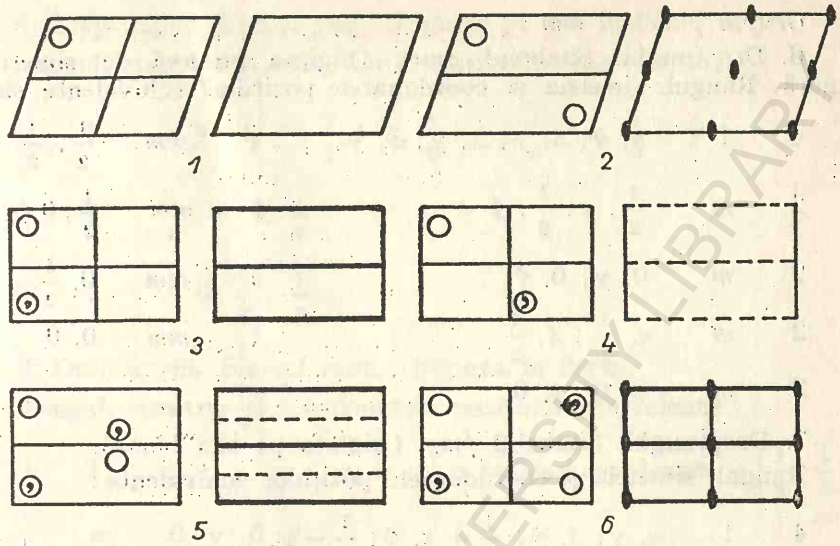


Fig. 36. Grupurile punctuale plane [24].

Grupul punctual m

3. Dreptunghi. Simetrie *m*. Simbol *pm*. Originea în planul de simetrie.

Numărul poz. Echivalente (rangul)	Simteria pozițiilor	Coordonatele punctelor
2	1	$x, y; \bar{x}, y$
1	*m*	$\frac{1}{2}, y$
1	*m*	$0, y$

4. Dreptunghi. Plan de simetrie cu alunecare *g*. Simbol *pg*. Originea în *g*. Cele două poziții corelate sînt x, y și $\bar{x}, \frac{1}{2}+y$. Ele sînt notate prin cercuri și virgule înscrise în cerc. Acestea vor fi folosite mai departe pentru poziții superpozabile prin oglindire.

5. Dreptunghi. Celulă dublă centrată, simetrie *m*, simbol *cm*. Originea în *m*.

4 1 $x, y; \bar{x}, y; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y$

2 *m* $0, y, \frac{1}{2}+y.$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupul punctual mm

6. Dreptunghi. Simbolul *pmm*. Originea pe axă de simetrie binară. Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente sînt

4	1	$x, y; \bar{x}, y; \bar{x}, \bar{y}; x, \bar{y};$	1	*mm*	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	*m*	$\frac{1}{2}, y; \frac{1}{2}, \bar{y}$	1	*mm*	$\frac{1}{2}, 0$
2	*m*	$0, y; 0, \bar{y}$	1	*mm*	$0, \frac{1}{2}$
2	*m*	$x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2}$	1	*mm*	0, 0
2	*m*	$x, 0; \bar{x}, 0$			

7. Dreptunghi. Simbolul *pmg*. Originea pe axa binară. Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

4	1	$x, y; \bar{x}, \bar{y}; \frac{1}{2} + x, \bar{y}; \frac{1}{2} - x, y$
2	*m*	$\frac{1}{4}, y; \frac{3}{4}, \bar{y}$
2	2	$0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	2	$0, 0; \frac{1}{2}, 0$

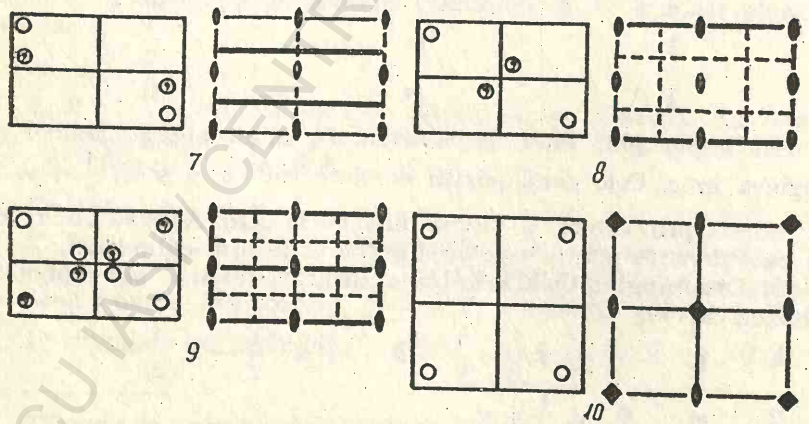


Fig. 36. Grupurile punctuale plane [24].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. Dreptunghi. Simbol *pmg*. Originea pe axa binară.
Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

4 1 $x, y; \bar{x}, \bar{y}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y$

2 2 $\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}$

2 2 $0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

9. Dreptunghi. Simbol *cmm*. Originea în 2*mm*.
Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

8 1 $x, y; \bar{x}, y; \bar{x}, \bar{y}; x, \bar{y}$; și aceleași coordonate $+\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

4 *m* $0, y; 0, \bar{y};$ „

4 *m* $x, 0; \bar{x}; 0;$ „

4 2 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ „

2 *mm* $0, \frac{1}{2}$ „

2 *mm* $0, 0;$ „

Grupul punctual 4

10. Patrat. Simbol *p*4. Originea pe axa cuaternară.
Rangul, simetria și coordonatele punctelor echivalente:

4 1 $x, y; \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{x}; \bar{y}, x$

2 2 $\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}$

1 4 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1 4 $0, 0$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. Pătrat. Simbol *p4m*. Originea pe axa 4, la intersecţia planelor *m*.

Rangul, simetria şi coordonatele poziţiilor echivalente:

8	1	$x, y; \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{x}; \bar{y}, x; \bar{x}, y; x, \bar{y}; \bar{y}, \bar{x}; y, x$
4	*m*	$x, x; \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x; x, \bar{x}$
4	*m*	$x, \frac{1}{2}; x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x; \frac{1}{2}, \bar{x}$
4	*m*	$x, 0; \bar{x}, 0; 0, x; 0, \bar{x}$
2	*mm*	$\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}$
1	4*mm*	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
1	4*mm*	0, 0

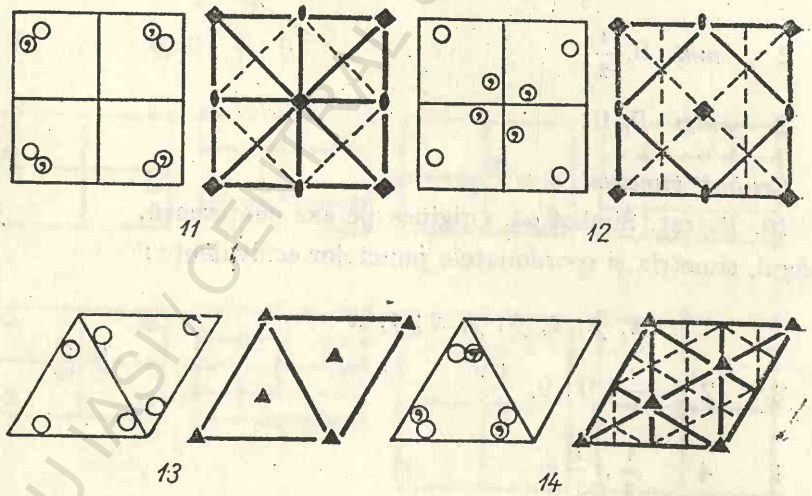


Fig. 36. Grupurile punctuale plane [24].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12. Pătrat. Simbol $p4g$. Originea pe axa cuaternară.

Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

8	1	$x, y;\ y, \bar{x};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x;\ \bar{x}, \bar{y};\ \bar{y}, \bar{x};$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x$
4	m	$x, \frac{1}{2}+x;\ x-x;\ \frac{1}{2}+x, x;\ \frac{1}{2}-x, x$
2	mm	$\frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}$
2	4	$0, 0;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Grupul punctual 3

13. Dublu triunghi echilateral. Simbol $p3$. Originea pe axa ternară.

Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

3	1	$x, y;\ \bar{y}, x-y;\ y-x, \bar{x}$
1	3	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
1	3	$0, 0$

Grupul punctual $3m$

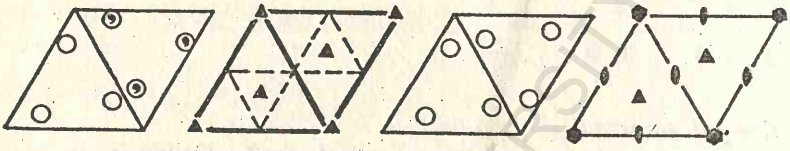
14. Dublu triunghi echilateral. Simbol $p3m1$. Originea în $3m$. Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

6	1	$x, y;\ \bar{y}, x-y;\ y-x, \bar{x};\ x, x-y;\ y-x, y, \bar{y}, \bar{x}$
3	m	$x, \bar{x};\ x, 2x;\ 2\bar{x}, \bar{x}$
1	$3m$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	$3m$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
1	$3m$	$0, 0$

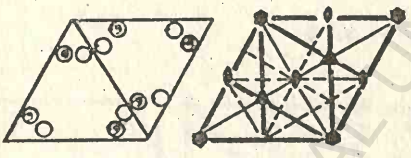
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15. Dublu triunghi echilateral. Simbol $p31m$. Originea în $31m$. Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

6	1	$x, y; \bar{y}, x-y; y-x, \bar{x}; y, x; \bar{x}, y-x; x-y, \bar{y}$
3	m	$x, 0; 0, x; \bar{x}, \bar{x}$
2	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	$3m$	0, 0



15 16



17

Fig. 36. Grupurile punctuale plane [24].

Grupul punctual 6

16. Dublu triunghi echilateral. Simbol $p6$. Originea pe axa senară. Rangul, simetria și coordonatele pozițiilor echivalente:

6	1	$x, y; \bar{y}, x-y; y-x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{y}; y, y-x; x-y, x$
3	2	$\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	6	0, 0

BCUIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupul punctual 6mm

17. Dublu triunghi echilateral. Simbolul *p6m*. Originea în *6mm*. Rangul, simetria şi coordonatele poziţiilor echivalente:

12	1	$x, y; \bar{y}, x-y; y-x, \bar{x}; y, x; \bar{x}, y-x; x-y, \bar{y}; \bar{x}, \bar{y};$ $y, y-x; x-y, x; \bar{y}, x; x, x-y; y-x, x$
6	*m*	$x, \bar{x}; x, 2x; 2\bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x; x, 2\bar{x}; 2x, x;$
6	*m*	$x, 0; 0, x; \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 0; 0, \bar{x}; x, x$
3	*mm*	$\frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	*3m*	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	*6mm*	0,0

Derivarea grupelor spaţiale şi descrierea caracterelor acestora depăşeşte planul acestei lucrări. Astfel de informaţii se găsesc în tabele internaţionale şi în unele tratate de cristalografie, fiind şi un instrument pentru determinarea sctructurii intime a cristalelor.

Din raţiuni de economie, simbolul grupurilor punctuale şi al grupurilor spaţiale este redus la minimum necesar, pentru a cuprinde totalitatea proprietăţilor de simetrie. Grupul de operatori poate deci cuprinde şi alţi operatori decît cei menţionaţi în simbol. În particular *n/m* implică centru de simetrie $\bar{1}$ dacă *n* este par, iar $\overline{n}$ de asemenea dacă *n* este impar. Grupul punctual $m\bar{3}m$ cuprinde 3 axe cuaternare şi trei plane de simetrie perpendiculare pe acestea, 4 axe ternare simple şi cu inversiune şi 6 axe binare cu plane de simetrie perpendiculare pe axe; referinţa se face în contextul formei cubice a celulei.

Grupului punctual *2/m* îi corespund 6 grupuri spaţiale: *P2/m*, $P2_1/m$, *C2/m*, *P2/c*, $P2_1/c$, şi *C2/c*, care diferă între ele prin caracterul primitiv sau cu bază centrată a reţelei Bravais, precum şi prin natura axei binare, simplă sau helicoidală prin natura planului de simetrie simplu sau cu alunecare.

Grupul punctual *mmm* este caracterizat de fapt prin combinaţia *2/m 2/m 2/m* (*2/mmm*), căreia i se asociază centrul de simetrie care rezultă prin combinarea unei axe de ordin par cu plan de simetrie perpendicular pe axă. Sînt 28 combinaţii posibile de axe binare simple, helicoidale, plane de simetrie simple şi plane de simetrie cu alunecare în cadrul reţelelor Bravais *P*, *C*, *F* şi *I*, din care reţinem *P2/mmm*, *P2/nnm*, *P2/ccc* *P2/ban*, *P2/mma*, *P2/nna*, *P2/mna*.

3. COMPLEXE RETICULARE

Fiecărei particule din celula Bravais îi corespunde o rețea de translație. Structura cristalului poate fi înfățișată prin întrepătrunderea rețelelor corespunzătoare fiecărui atom al celulei. Un complex reticular cuprinde ansamblul rețelelor care se pot suprapune prin operațiunile de simetrie ale grupului spațial caracteristic structurii, adică ansamblul rețelelor echivalente. Întrucît rețeaua este infinită iar toate punctele sale sînt derivate prin translația tuturor punctelor din rețeaua Bravais, discuția se poate limita la punctele distincte ale acesteia. Definite astfel, complexele reticulare corespund ansamblului pozițiilor echivalente deja descris la rețelele plane, caracterizate prin rangul, simetria punctuală și coordonatele fiecărui punct al colectivului considerat.

Aceste date sînt importante pentru elaborarea unui model al structurii urmărind corelarea compoziției chimice a celulei și numărul de puncte echivalente ale complexelor reticulare.

Date complete asupra complexelor reticulare se găsesc în tabele internaționale. Ne vom limita la un exemplu: în grupul spațial $I\bar{4}3m$ sînt menționate următoarele complexe reticulare cu rangul și simetria punctuală a punctelor componente.

Rang	Simetrie punctuală	Complex reticular
48	1	$I\bar{4}3m$
24	m	$I\bar{4}3m$
24	a	$Im3m$
12	4	$Im\bar{3}m$
12	mm	$Im\bar{3}m$
8	$3m$	$I\bar{4}\bar{3}m$
6	$42m$	$Im\bar{3}m$
2	$43m$	$Im\bar{3}m$

În lucrarea de față, care urmărește în primul rînd descrierea structurii principalelor minerale, vom înlocui prezentarea tradițională tabelară a celor 230 grupuri spațiale cu descrierea sumară a ≈ 30 grupuri spațiale care caracterizează simetria structurilor ce vor fi prezentate mai departe.

Multe din cele 230 grupuri spațiale nu au corespondent în configurația atomică a mineralelor; altele sînt rar întîlnite. După o statistică privind compușii anorganici, incluzînd și mineralele (1967), 97% din substanțele studiate sînt izomorfe cu numai 41 grupuri spațiale, între care predomină $P2_1c$, *Pnma*, *R3m*, $P6_3mmc$, *Pm3m*, *Fm3m*, *Fa3m*.

Descrierea *grupurilor spațiale* se va referi la aranjamentul operatorilor de simetrie și, după caz, la configurația punctelor echivalente din pozițiile generale, la coordonatele respective, la celelalte colective de puncte echivalente cu simetria punctuală a acestora și simetria colectivului, exprimată prin simbolul complexului reticular. În lucrările de cristalografie teoretică se preferă pentru descrierea grupurilor spațiale ale sistemului monoclinic orientarea verticală a axei binare. Prin tradiție, descrierea mineralelor monoclinice implică așezarea orizontală a axei binare, paralelă cu observatorul. Ținînd seama de specificul prezentării de față, se va folosi această din urmă dispunere a celulelor monoclinice Bravais.

Grupul spațial $C_i^1 - P\bar{1}$ cuprinde un singur operator: centru de simetrie (fig. 37). Poziția generală *xyz*, $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ are rangul 2; sînt 8 poziții speciale de rang 1.

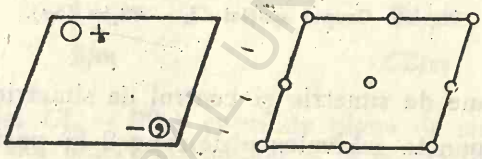


Fig. 37. Grupul spațial $C_i^1 - P\bar{1}$ [50].

Grupul spațial $C_s^3 - Cm$ cuprinde plane de simetrie *m* și plane de simetrie cu alunecare axială *a* care se succed la distanța *b*/4 (fig. 38). Sînt două seturi de puncte echivalente formînd două complexe reticulare cu simetria *C*2/*m*.

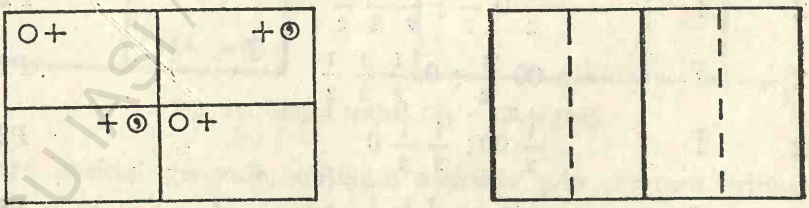


Fig. 38. Grupul spațial $C_s^3 - Cm$ [50].

rang 4 simetrie 1 coord. xyz; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$;

$x\bar{y}z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$.

2 m $x \circ z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, z$

Grupul spaţial $C_{2h}^2 - P2_1/m$ (fig. 39). Poziţia generală cuprinde patru puncte echivalente care pot fi deduse succesiv prin repe-

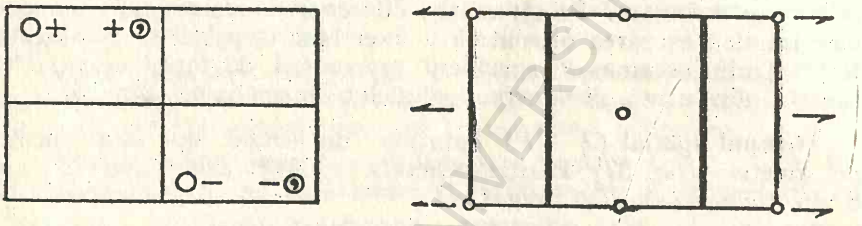


Fig. 39. Grupul spaţial $C_{2h}^2 - P2_1/m$ [50].

tare faţă de plane de simetrie şi centrul de simetrie $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Sînt cinci seturi de puncte echivalente de rang 2 în poziţii speciale.

rang 4 sim. 1 coord. xyz; $xy\bar{z}$, $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, z$; $x, \frac{1}{2}-y, z$ complex ret. $P2_1/m$

2 m $x\ \frac{1}{4}\ z$; $x\ \frac{3}{4}\ z$ $P2_1/m$

2 $\bar{1}$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ $P2/m$

2 $\bar{1}$ $00\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ $P2/m$

2 $\bar{1}$ $\frac{1}{2}\ 00$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ $P2/m$

2 $\bar{1}$ 000; $0\ \frac{1}{2}\ 0$ $P2/m$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupul spațial $C_{2h}^3 - C2/m$ cuprinde atît plane de simetrie m, plane de simetrie cu alunecare $a\left(x\,\frac{1}{2}\,z\right)$, axe binare simple și axe

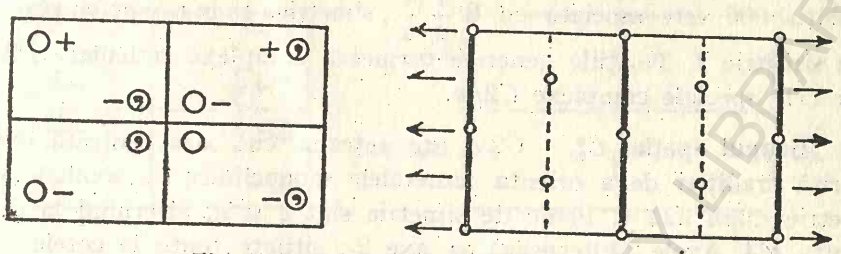


Fig. 40. Grupul spațial $C_{2h}^3 - C2/m$ [50].

binare helicoidale (fig. 40). Poziția generală este de rang 8 cele speciale de rang 4 și 2.

rang 4	simetrie m	complex reticular	$C2/m$
4	2		$C2/m$
4	$\bar{1}$		$P2/m$
2	$2/m$		$C2/m$

Grupul spațial $C_{2h}^5 - P2_1/c$ cuprinde plane de simetrie cu alunecare axială c, axe binare helicoidale 2_1 și centre de simetrie, dispuse după schema din fig. 41. Sînt 4 puncte echivalente corespun-

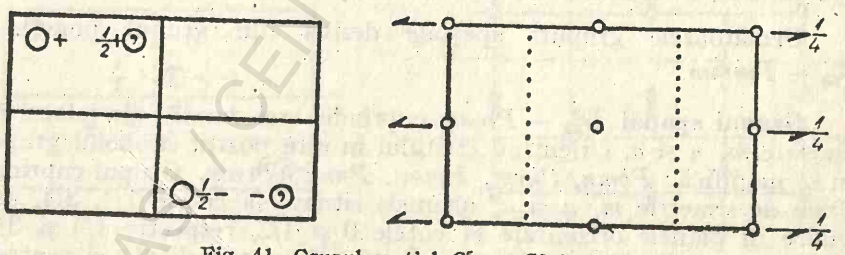


Fig. 41. Grupul spațial $C_{2h}^5 - C2_1/c$ [50].

zătoare poziției generale, obținute succesiv prin acțiunea primului plan c, a centrului de simetrie $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ și a celui de al doilea plan

de simetrie *c*. Poziţiile speciale de rang 2 sînt localizate în centrele de simetrie din planul figurii şi deasupra acestuia la cota $z = \frac{1}{2}$; poziţia 000 este asociată cu $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, simetrica sa în raport cu planul de simetrie *c*. Poziţiile generale formează complexe reticulare $P2_1c$ iar cele speciale complexe $C2/m$.

Grupul spaţial $C_{2h}^6 - C2/c$ are reţeaua cu baza centrată, datorită tradiţiei de a orienta mineralele monoclinice cu axul de simetrie după axa *y*. Plane de simetrie sînt *c* şi *n*, alternînd la distanţa *b*/4. Axele 2 alternează cu axe 2_1, situate toate la cotele 1/4 şi respectiv 3/4. Poziţiile speciale de rang 4 coincid cu centre de

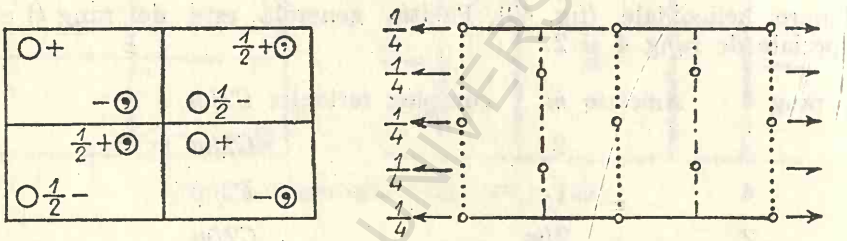


Fig. 42. Grupul spaţial $C_2^6 - C2/c$ [50].

simetrie sau se găsesc pe axele binare. Punctele echivalente cu simetria 1 şi 2 alcătuiesc complexe reticulare cu simetria $C2c$; cele situate în centrele de simetrie sînt complexe reticulare $C2/m$.

Următoarele grupuri spaţiale derivă din grupul punctuale $D_{2h} - Pmmm$.

Grupul spaţial $D_{2h}^7 - Pmna$ cuprinde trei familii de plane de simetrie *m*, *n* şi *a*. Orientînd cristalul în alte poziţii simbolul grupului se modifică: *Pbmn, Pncm, Pman, Pnmb, Pcnm*. Grupul cuprinde plane de simetrie *m*, *n* şi *a*, ultimele situate la cotele 1/4, 3/4, axe binare în planele orizontale la cotele 0 şi 1/2, respectiv 1/4 şi 3/4, axe binare helicoidale verticale. În figură sînt indicate şi centrele de simetrie. Poziţia generală are rangul 8; poziţiile speciale de rang 4 au simetria *m* sau 2, cele de rangul 2 au simetria $2/m$. Acestea din urmă alcătuiesc un complex reticular $Cmmm$. Cu elementele menţionate se pot localiza şi determina coordonatele punctelor echi-

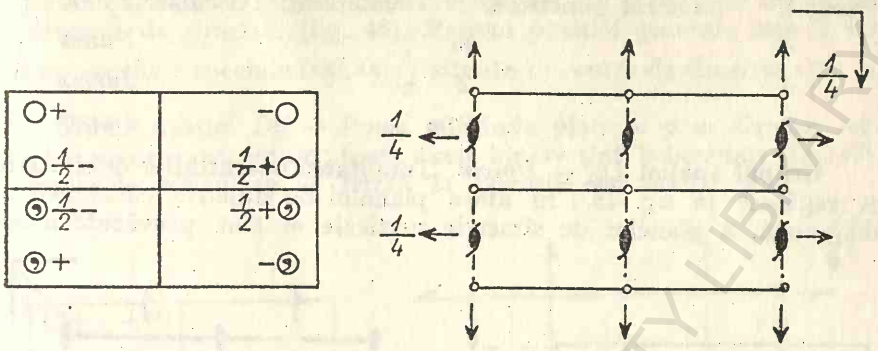


Fig. 43. Grupul spațial D_{2h}^{7} — *Pmna* [50].

valente în poziții speciale, plecînd de la configurația punctelor echivalente de rang 8:

$$xyz\,;\ \bar{x}\bar{y}\bar{z}\,;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}-z\,;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z\,;\ x\bar{y}\bar{z},\ \bar{x}yz\,;$$

$$\frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z\,;\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \frac{1}{2}-z.$$

Grupul spațial D_{2h}^{12} — *Pnnm* cuprinde plane *m* paralele cu planul figurii și două familii de plane *n* verticale, rectangulare între ele, în plus axe binare verticale, centre de simetrie la intersecția aces-

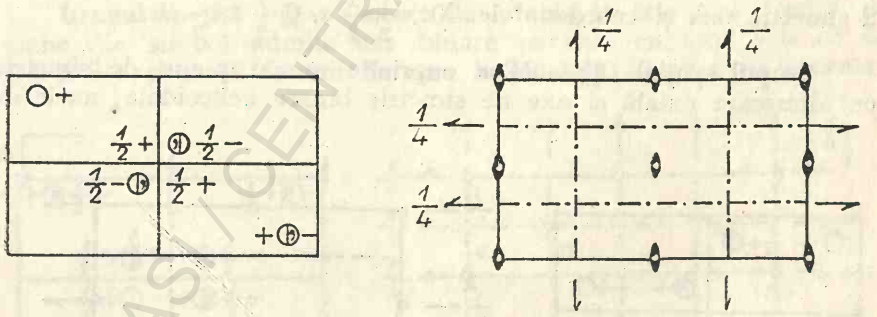


Fig. 44. Grupul spațial D_{2h}^{12} — *Pnnm* [50].

tora cu planele *m*, axe 2_1 orizontale, orientate după axele *x* și *y*, situate la cotele 1/4 și 3/4. Rangul, simetria punctelor și complexele reticulare sînt următoarele:

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

rang 8	simetria punctuală	1	complexul reticular	*Pnnm*
4		*m*		*Pnnm*
4		2		*Immm*
2		2/*m*		*Immm*

Grupul spațial D_{2h}^{13} — *Pmnn*. Totalitatea operatorilor de simetrie se regăsesc în fig. 45.; în afara planului de simetrie cu alunecare diagonală, a planelor de simetrie verticale *m* sînt prevăzute axele

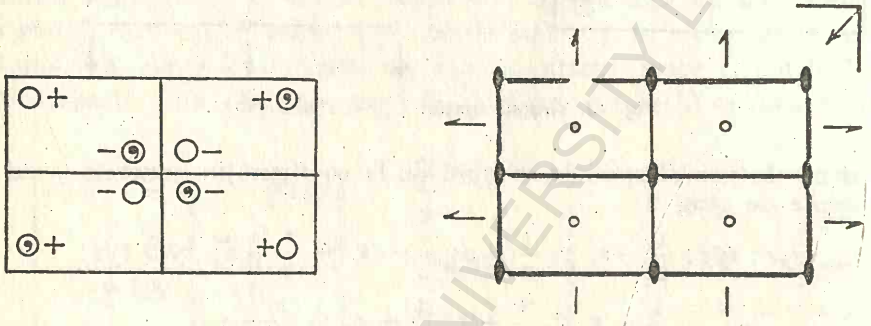


Fig. 45. Grupul spațial D_{2h}^{13} — *Pmnn* [50].

binare verticale, axele binare helicoidale orizontale (două familii) și centrele de simetrie. Poziția generală are rangul 8, cele patru poziții de rangul 4 au simetria $\bar{1}$ și *m* iar poziția specială de rangul 2 simetria *mm* și coordonatele $00z$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,z$, $0\,\frac{1}{2}\,z$, $\frac{1}{2}\,0z$.

Grupul spațial D_{2h}^{15} — *Pbca* cuprinde numai plane de simetrie cu alunecare axială și axe de simetrie binare helicoidale; axele de

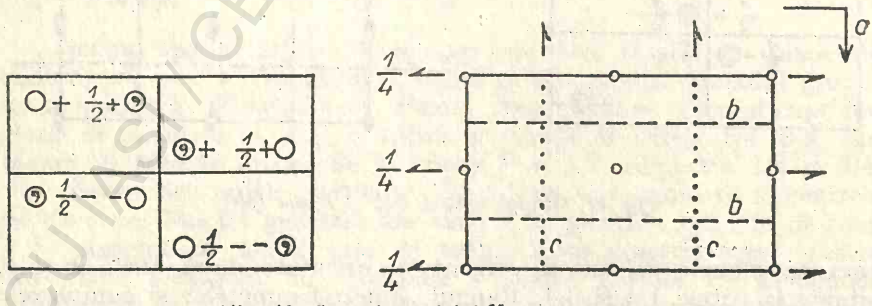


Fig. 46. Grupul spațial D_{2h}^{15} — *Pbca* [50].

simetrie paralele cu y sînt situate la cotele 1/4 și 3/4; de asemenea și centrele de simetrie (fig. 46). Rangul poziției generale este 8, iar cel al pozițiilor speciale 000, 00 $\frac{1}{2}$ situate în centre de simetrie este 4.

Grupul spațial D_{2h}^{16} — *Pnma* cuprinde plane n și m dispuse vertical și plane a orizontale; toate axele binare sînt helicoidale (fig. 47). Complexele reticulare se referă la pozițiile de rang 6 și 4.

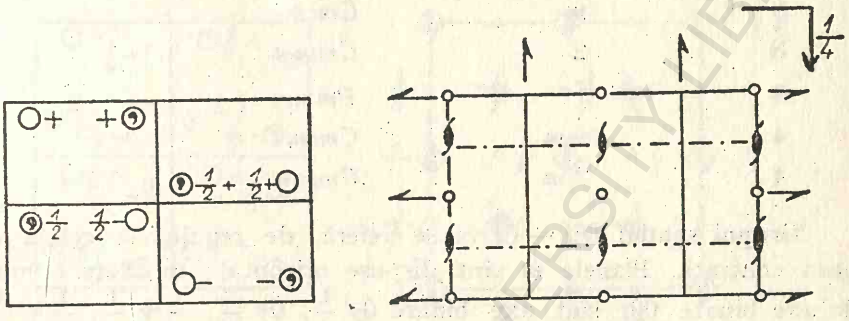


Fig. 47. Grupul spațial D_{2h}^{16} — *Pnma* [50].

rang 8	simetrie punctuală	simetria complexului reticular
8	1	*Pnma*
4	m	
4	$\bar{1}$	*Cmmm*

Grupul spațial D_{2h}^{17} — *Cmcm*. În afară de cele trei familii de plane din simbol admite axe binare paralele cu axul b la cotele 1/4 și 3/4 și două familii de axe helicoidale 2_1, precum și centre

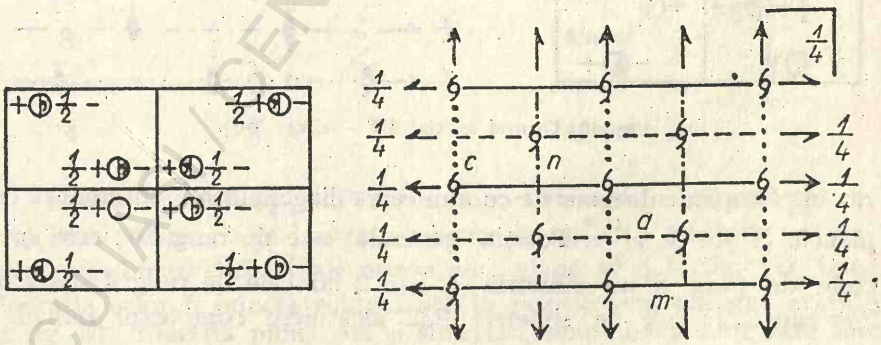


Fig. 48. Grupul spațial D_{2h}^{17} — *Cmcm* [50].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de simetrie (fig. 48). Poziția generală are rangul 16; la pozițiile speciale, rangul, simetria lor și complexele reticulare sînt:

rang	simetria punctuală	complex reticular
16	1	*Cmcm*
8	*m*	*Cmcm*
8	*m*	*Cmcm*
8	2	*Cmmm*
8	$\bar{1}$	*Pmmm*
4	*mm*	*Cmcm*
4	2/*m*	*Cmmm*

Grupul spațial $D_{2h}^{20} - Cccm$ se referă, de regulă, la celulă cu baza centrată. Planele *m* sînt dispuse orizontal; în afara familiei de axe binare $00z$ sînt axe binare $0y\,\frac{1}{4}$, $0y\,\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\,y\,\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}\,y\,\frac{3}{4}$. Plane de simetrie cu alunecare axială sînt *Oyz* și *Oxz*; sînt de conside-

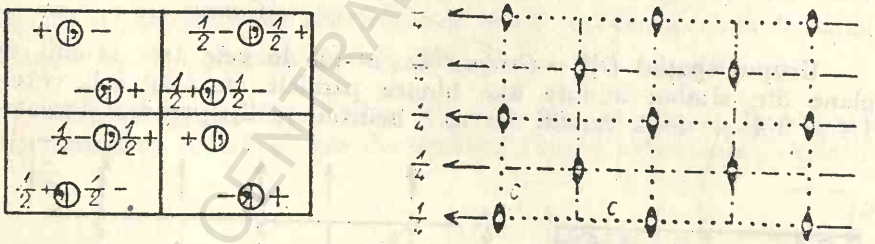


Fig. 49. Grupul spațial $D_{2h}^{20} - Cccm$ [50].

rat în plus plane de simetrie cu alunecare diagonală *n* în alternanță cu planele *c*: $x0z$ și $x\,\frac{1}{2}\,z$. Poziția generală este de rang 16; cele speciale de rang 8 au simetria *m* sau 2 iar cele de rang 4 simetria 2/*m* sau 222; cele cu simetria 222 alcătuiesc complexul reticular *Cmmm*.

Grupul spațial $C_{4h}^{6} - I4_1/a$ se axează pe o celulă centrată intern. Familiile de axe cuaternare 4 sînt în același timp și axe binare; rețeaua admite și axe helicoidale 4_1 și 4_3. Planele de simetrie cu

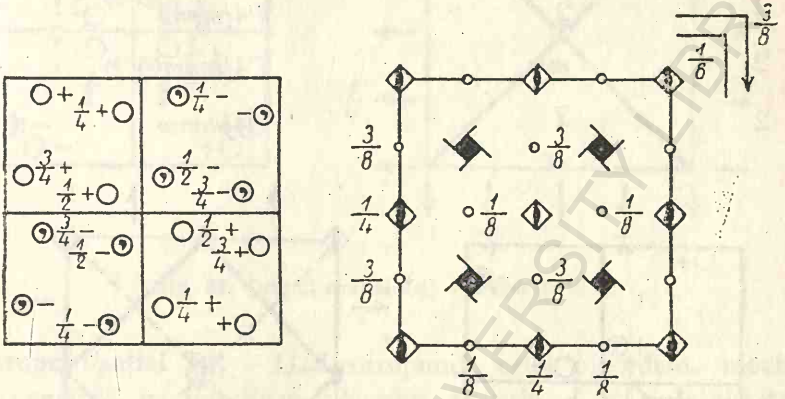


Fig. 50. Grupul spațial $C_{4h}^{6} - I4_1/a$ [50].

alunecare axială a se găsesc la cota 3/8, cele de la cota 1/8 fiind plane b (fig. 50). Poziția generală are rangul 16. Situația complexelor reticulare este următoarea:

rang	simetria punctuală	complex reticular
16	1	$I4_1/a$
8	$\bar{1}$	$I4/amd$
8	2	$I4amd$
4	4	$I4/amd$

Grupul spațial $D_{2d}^{3} - P42_1m$ comportă axe 4 în colțurile și centrul bazei celulei; axe binare localizate la mijlocul muchiilor orizontale; axe binare helicoidale orizontale; plane m și b (fig. 51). Configurația celor 6 puncte echivalente în poziție generală sînt arătate în fig. 51. Simetria punctuală și simetria complexelor reticulare sînt următoarele:

rangul	simetria punctuală	complex reticular
8	1	$P42_1m$
4	m	$P42_1m$
4	2	$P4/mmm$
2	mm	$P4/nmm$
2	$\bar{4}$	$P4/mmm$

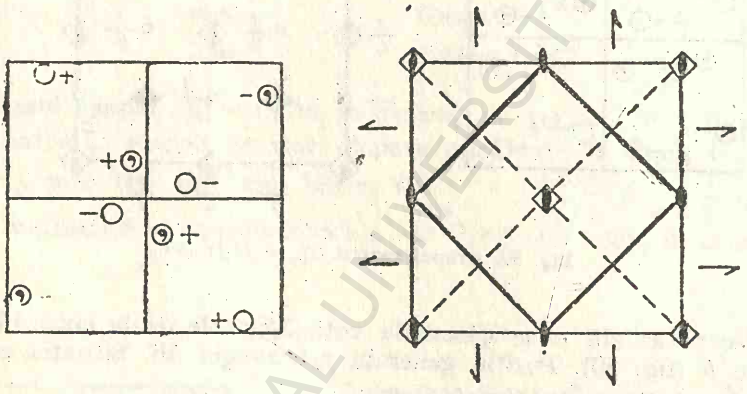


Fig. 51. Grupul spațial $D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$ [50].

Grupul spațial $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$ se grefează pe o celulă centrată intern. Operatorii sînt $\bar{4}+2$, 2_1, axele orizontale 2 și 2_1, planele $m(xxz$ și $x\bar{x}z)$ și $c\left(x, \frac{1}{2}+x, z\right)$. Poziția generală are rangul 16. Menționăm următoarele poziții speciale:

rangul	simetria punctuală	complex reticular
4	mm	$I4/mmm$
4	4	$P4/mmm$
4	222	$P4/mmm$
2	$\bar{4}2m$	$I4/mmm$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

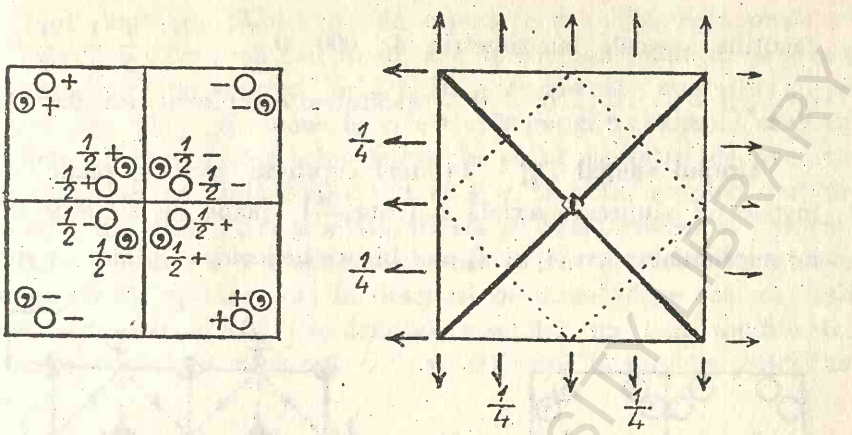


Fig. 52. Grupul spațial $D_{2d}^{11} - I42m$ [50].

Grupul spațial $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ corespunde celui precedent, modificarea constînd în înlocuirea planului m prin d, plan de simetrie cu alunecare diagonală, tip diamant. Configurația operatorilor (fig. 53) este în parte asemănătoare celei descrisă anterior; planele n verticale intersectează planul orizontal după liniile $x,1/4+x$, $x,1/4-x$, $x,3/4+x$, $x,3/4-x$. Poziția generală este de rangul 16.

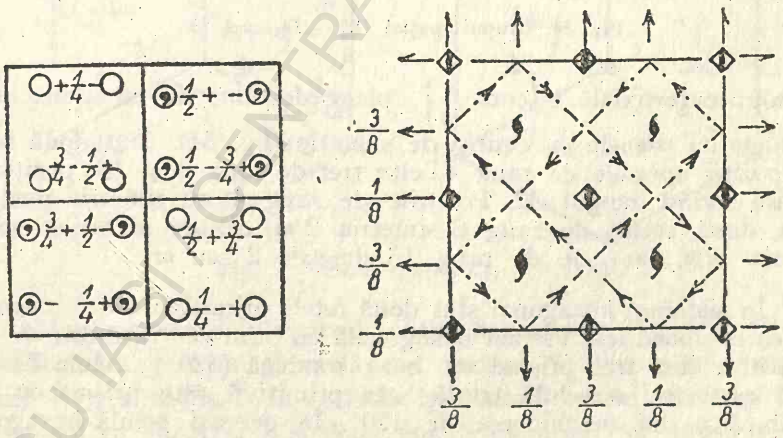
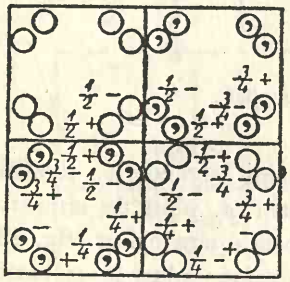


Fig. 53. Grupul spațial $D_{2d}^{12} - I42d$ [50].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pozițiile speciale cu simetria $\bar{4}$: 000, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$ și $00\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$ alcătuiesc complexul reticular *I4/amd*.

Grupul spațial $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ cuprinde axe $\bar{4}$, plane de simetrie cu alunecare axială a $\left(\text{cota } \frac{3c}{8}\right)$, plane de simetrie m și d iar suplimentar axe 4_1 și 4_3 axe binare helicoidale, plane de simetrie



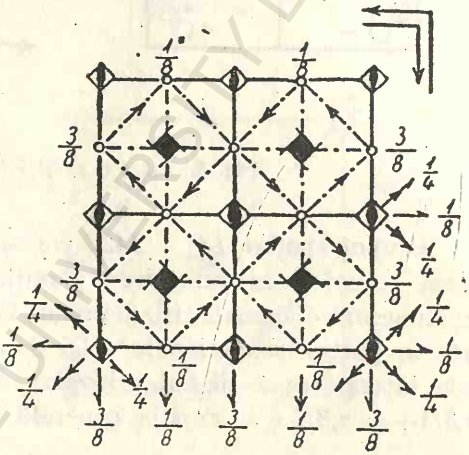


Fig. 54. Grupul spațial $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ [50].

cu alunecare axială b $\left(\text{cota } \frac{c}{8}\right)$, plane de simetrie cu alunecare n paralele cu planele m, centre de simetrie (fig. 54). Sînt două seturi de poziții speciale de rang 4, cîte trei de rang 8 și 16, poziția generală avînd rangul 32. Pozițiile de rang 4 au simetria puctuală $42m$, două seturi de rang 8 simetria $2/m$, cel de al treilea set simetria mm, iar cele de rang 16 simetria 2 sau m.

În sistemul hexagonal sînt două rețele primitive, cea hexagonală și cea romboedrică. Prisma hexagonală cu baza centrată este de fapt alcătuită din trei prisme cu baza rombică (120°); celula hexagonală este deci o celulă triplă; cea primitivă este prisma cu baza rombică avînd deschiderea de 120°. În aceeași celulă hexagonală triplă se cuprinde și celula primitivă de formă romboedrică, a cărei descriere se face, de regulă, în cadrul celulei hexagonale.

Sînt două poziţii diferite de orientare a celulei hexagonale P în raport cu cele două familii de axe binare sau plane de simetrie perpendiculare pe acestea. În condiţiile coexistenţei ambelor grupe de axe sau plane de simetrie cele două poziţii corespund aceleaşi configuraţii a punctelor echivalente. În cazul asociaţiei de axe sau plane diferite, de pildă *1* şi *2* sau *m* şi *c*, se obţin grupuri spaţiale distincte, de pildă *P*312 şi *P*321, *P*31*m* şi *P*3*m*, *P*6*mmc* şi *P*6*mcm*. În cele ce urmează s-a adoptat orientarea corespunzătoare prismei hexagonale de specia II-a; în descrieri de structuri se preferă însă orientarea alternativă; coordonatele atomilor nu sînt modificate, deoarece axele de referinţă *OX* şi *OY* sînt în direcţia muchiilor prismei.

Grupul spaţial $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ are la bază reţea romboedrică. În afara axelor 3 care se proiectează în centrul şi vîrfurile bazei hexagonale, sînt cîte două axe helicoidale drepte şi stîngi în subcelula rombică triechiunghiulară. Centrele de simetrie se găsesc pe giroide, alternativ la cotele 1/6 şi 1/3 şi de asemenea alternativ pe muchiile celulelor

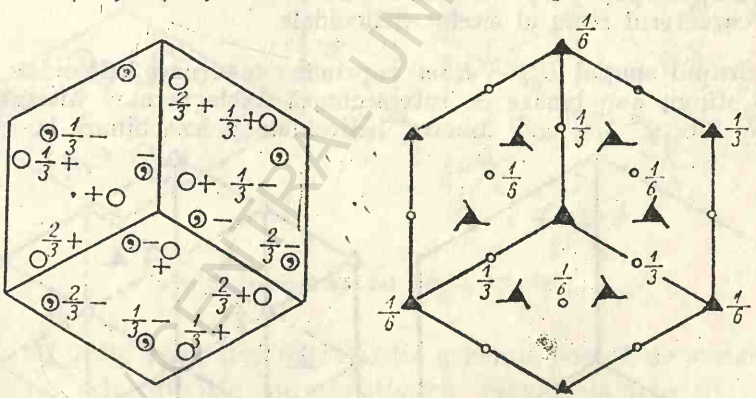


Fig. . Grupul spaţial C_{3i}^2 — [50].

triechiunghiulare şi în centrul celulei hexagonale (fig. 55). În celula romboedrică poziţia generală are rangul 6. Sînt două poziţii de rang 1 cu simetria $\bar{3}$ în colţurile şi centrul celulei, două poziţii de rang doi cu simetria 3 şi două poziţii de rang trei corespunzătoare celor două centre de simetrie neechivalente.

Grupul spațial $D_3^2 - P3_121$, afiliat grupului punctual 32, comportă axe ternare helicoidale drepte 3_1 și axe binare la cotele 1/6 și 2/6 (fig. 56). Poziția generală este de rang 6; singura poziție

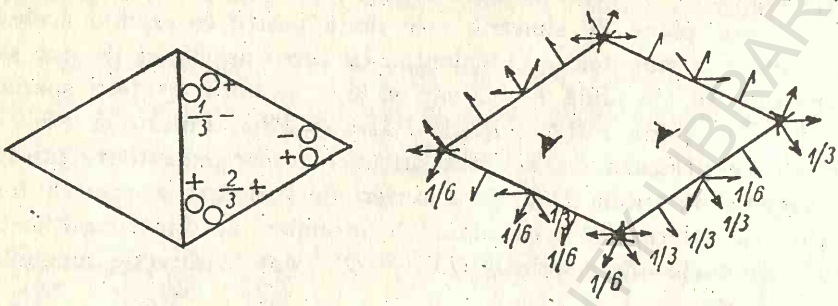


Fig. 56. Grupul spațial $D_3^2 - P3_121$ [50].

specială *d* de rang 3 are simetria 2. Simetria complexului reticular corespunzător poziției speciale este $P3_121$, aceeași cu a grupului spațial.

Grupul spațial $D_3^6 - P3_221$ se deosebește de precedentul numai prin caracterul stîng al axelor helicoidale.

Grupul spațial $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ cuprinde axe ternare helicoidale drepte și stîngi, axe binare ce intersectează axele ternare alternativ la cotele 2/6 și 1/6, axe binare helicoidale și axe binare la cota 0

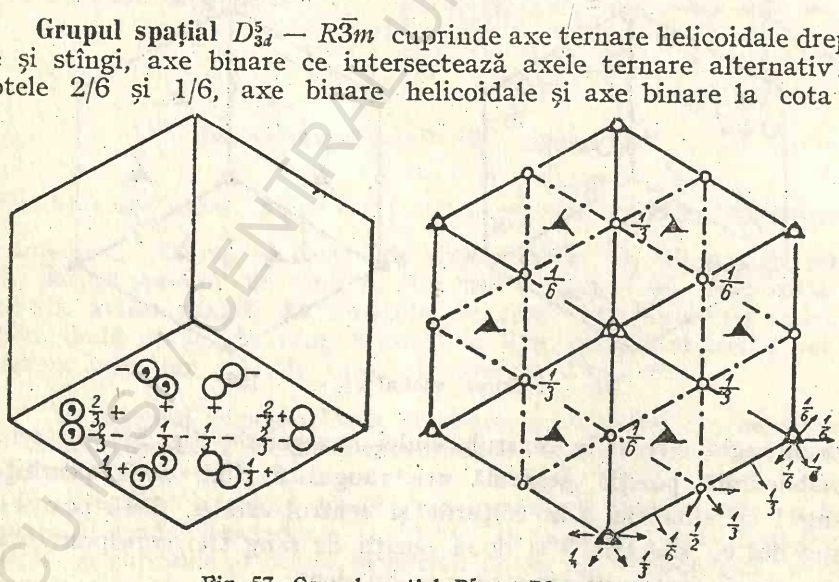


Fig. 57. Grupul spațial $D_{3d}^5 - R3m$ [50].

(fig. 57). Sînt 12 puncte echivalente în poziția generală din celula romboedrică. Pozițiile speciale au simetria:

rang 6	simetria m	rang 6	simetria 2	rang 2	simetria $3m$
6	2	rang 3	$2/m$	1	$3m$

Poziția de rang 2 are coordonatele xxx și $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ iar cele de rang 1 coordonatele 000 și $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ (celula romboedrică).

Grupul spațial $D^6_{3d} - R\bar{3}c$ posedă o configurație a operatorilor similară celei a grupului precedent; în cazul de față operatorii sînt

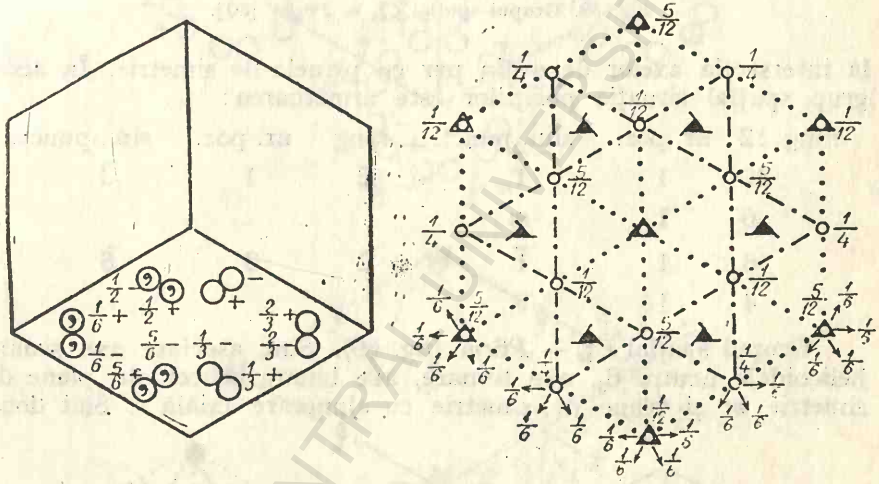


Fig. 58. Grupul spațial $D3^6_d - R3c$ [50].

$\bar{3}$, 3, 3_1, 3_2, 2, 2_1, 1 și c (fig. 58). Poziția generală posedă de asemenea rangul 12, cele speciale au următoarele ranguri și simetrii:

rang 6	sim. 2	rang 2	sim. $\bar{3}$
6	$\bar{1}$	2	32
4	3		

Complexele reticulare ale ultimelor două grupuri de poziții echivalente au simetria $R\bar{3}m$.

Grupul spaţial $C_{6h}^2 - P6_3/m$ (fig. 59). Axele senare helicoidale 6_3 (deplasare $c/2$) se asociază cu axe ternare şi binare, cu plane de simetrie m situate la cotele $c/4$ şi $3c/4$ şi cu centre de simetrie

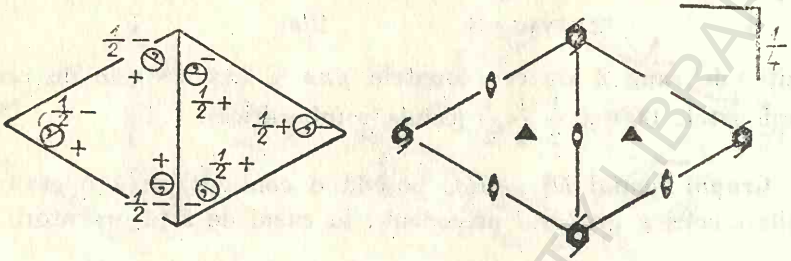


Fig. 59. Grupul spaţial $C_{6h}^2 - P6_3/m$ [50].

la intersecţia axelor de ordin par cu planele de simetrie. În acest grup spaţial situaţia poziţiilor este următoarea:

rang	nr. poz.	sim. punct.	rang	nr. poz.	sim. punct.
12	1	1	2	1	$\bar{3}$
6	1	m			
6	1	$\bar{1}$	2	3	$\bar{6}$
4	1	3			

Grupul spaţial $C_{6v}^4 - P6cm$ (fig. 60). Sînt asociate axe senare helicoidale neutre 6_3, axe ternare, axe binare helicoidale, plane de simetrie m şi plane de simetrie cu alunecare axială c. Sînt două

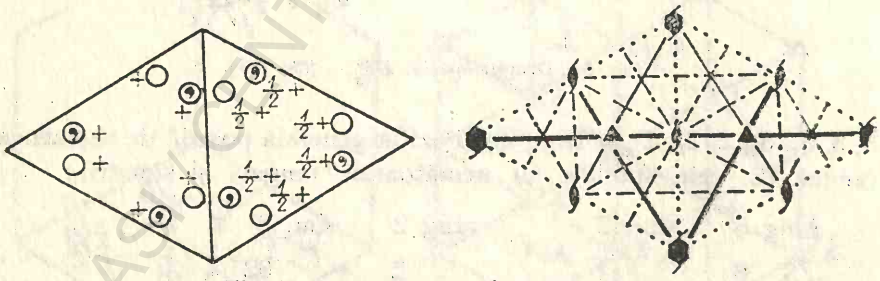


Fig. 60. Grupul spaţial $C_{6v}^4 - P6cm$ [50].

seturi de poziţii de rang 2, simetrie punctuală $3m$, un set de poziţii de rang 6 dispuse în planele de simetrie. Poziţia generală este de rangul 12.

Grupul spațial $D_6^2 - P6_12$ cuprinde axe senare helicoidale 6_1, axe ternare helicoidale 3_1, axe binare 2 și axe binare helicoidale 2_1, a căror distribuție în celulă elementară reiese din fig. 61. Po-

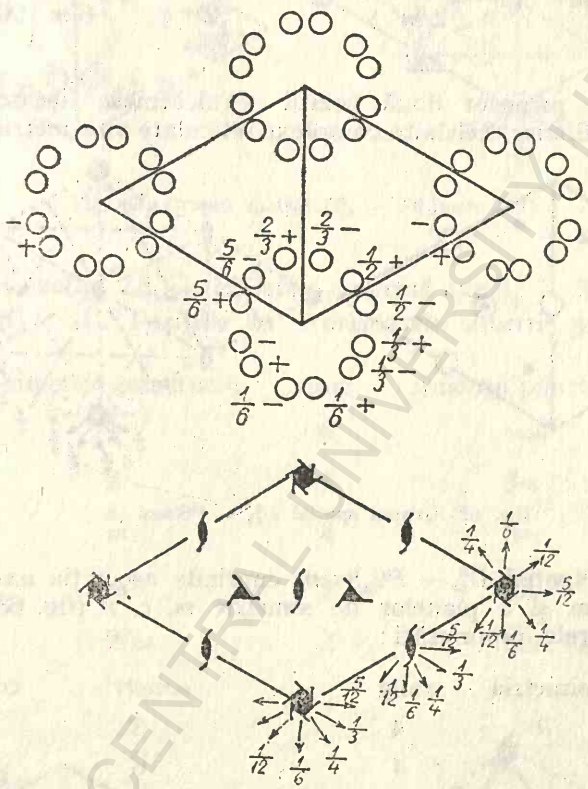


Fig. 61. Grupul spațial $D_6^2 - P6_12$ [50].

ziția generală are rangul 12, pozițiile speciale rangul 6 (2 poziții cu simetria 2).

Grupul spațial $D_{6h}^2 - P6/mcc$ cuprinde asociația axelor 6_3, 3, 2, 2_1 precum și a planelor de simetrie m, c și n (fig. 62). Pozițiile au următoarele proprietăți:

rang 24	simetr. 1		rang 4	sim. 32	
12	2 (trei poz.)		4	6	
12	m		2	$6/m$	$\left(00\frac{1}{4},\ 00\frac{3}{4}\right)$
6	$2/m$		2	$6/m$	$\left(000,\ 00\frac{1}{2}\right)$
6	222				

Cu excepţia primelor două poziţii ce alcătuiesc fiecare complexe reticulare $P6/mmc$, celelalte complexe reticulare au simetria $P6/mmm$.

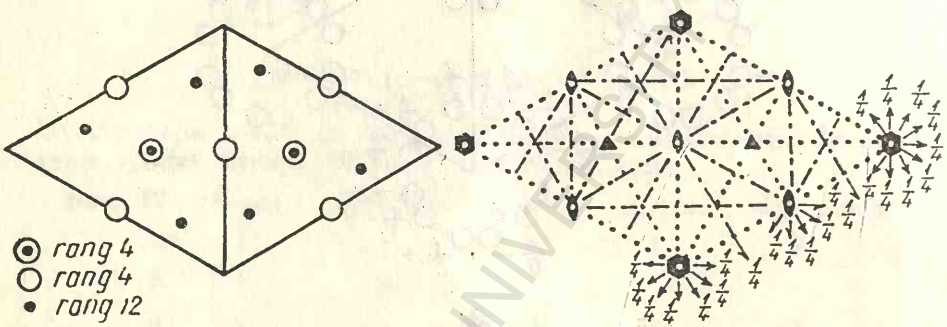


Fig. 62. Grupul spaţial D^2_{6h} — $P6/mcc$ [50].

Grupul spaţial $D^3_{6h} - P6_3/mcm$ cuprinde asociaţia axelor 6_3, 3, 2, 2_1, precum şi a planelor de simetrie m, c, n (fig. 63). Poziţiile au următoarele proprietăţi:

rang	simetria	rang	simetria	coordonate
24	1	4	32	
		4	$\overline{6}$	
12	2 (1 poz.)	4	6	
12	m (2 poz.)			
8	3	2	$\overline{6}m2$	$00\frac{1}{4}$; $00\frac{3}{4}$
6	$2/m$	2		
6	mm		$\overline{3}m$	000 ; $00\frac{1}{2}$

Cu excepţia primelor două poziţii ce alcătuiesc, fiecare, complexe reticulare $P6/mmc$, celelalte complexe reticulare au simetria $P6/mmm$.

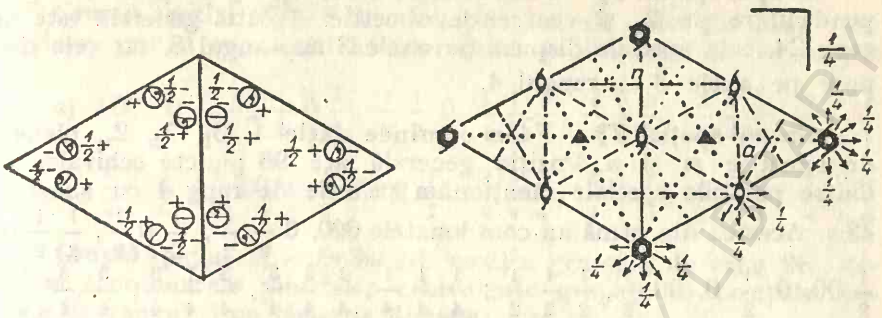


Fig. 63. Grupul spațial D_{6h}^3 — $P6_3/mcm$ [50].

Grupul spațial D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$ asociază axe 6_3, 3, 2, 2_1 și plane m, c și n (fig. 64). Pozițiile au următoarele simetrii punctuale:

rang	simetria punctuală	rang	simetria punctuală
24	1	6	mm
12	2	4	$3m$
12	m	4	$3m$
12	m	2	$\bar{3}m$
6	$2/m$	2	$\bar{6}m2$ (3 poziții)

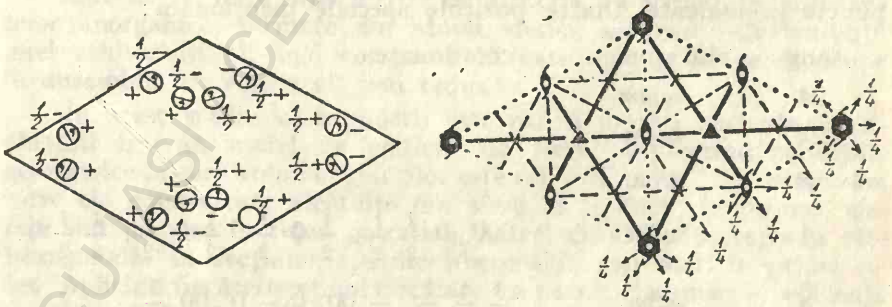


Fig. 64. Grupul spațial D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$ [50].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupul spațial T_h^6 — $Pa3$ reunește axele 3_1, 3_2, 2_1 planele a perpendiculare pe 2_1 și centre de simetrie. Poziția generală este de rang 24, cele speciale dispuse pe axele 3 au rangul 8, iar cele dispuse pe axele $\bar{3}$ au rangul 4.

Grupul spațial T_d^3 — $F\bar{4}3m$ cuprinde axele $\bar{4}$, 3_1, 3_2, 2_1, planele de simetrie m și n. Poziția generală are 96 puncte echivalente; dintre pozițiile speciale menționăm pe cele de rang 4 cu simetria $\bar{4}3m$. Acestea din urmă au coordonatele 000, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 00$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $00\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$.

Grupului punctual $m3m$ îi aparțin 10 grupuri spațiale, dintre care menționăm numai cinci.

Grupul spațial O_h^1 — $Pn3m$. Menționăm următoarele poziții speciale:

rang	simetr. punct.	rang	simetr. punct.	coordonate
24	2 (3 poz.)	8	$3m$	
24	m	6	$\bar{4}2m$	
12	222	4	$\bar{3}m$ (2 poz.)	
12	mm	2	$\bar{4}3m$	000, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Complexele reticulare care corespund ultimilor au simetria $Im3m$.

Grupul spațial O_h^5 — $Fm3m$. Poziția generală are în acest caz 192 puncte echivalente. Dintre pozițiile speciale menționăm:

rang	sim. punct.	coordonate
24	mmm	
24	$4mm$	
8	$43m$	
4	$m3m$	000, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$
4	$m3m$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 00$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $00\ \frac{1}{2}$.

Grupul spațial $O_h^7 - Fd3m$. Poziția generală este de rang 192. Reținem numai coordonatele celor două poziții speciale de rang 8

a) $000,\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$

b) $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ 00,\ 0\ \frac{1}{2}\ 0,\ 00\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$

Grupul spațial $O_h^9 - Im3m$ are poziția generală de rang 96. Reținem coordonatele punctelor echivalente grupate în pozițiile speciale de rangul 6 cu simetria $4/mmm$:

a) $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2}\ 00,\ 0\ \frac{1}{2}\ 0,\ 00\ \frac{1}{2}$

și de rangul 2 cu simetria $m3m$

b) $000,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Grupul spațial $O_h^{10} - Ia3d$ asigură 96 puncte echivalente în poziție generală; sînt încă două poziții de rang 48 cu simetria punctuală 2, trei poziții de rang 32 cu simetria 3, două poziții de rang 24 cu simetria 4 și respectiv 222 și două poziții de rang 16 cu simetrie 32 și respectiv 3.

C. ÎMPACHETĂRI COMPACTE DE SFERE. INTERSTIȚII

Este firesc, date fiind forțele de atracție, ca structurile substanțelor anorganice, formate din atomi sferici, să manifeste tendința unei arhitecturi cît mai compacte în care spațiile libere să ocupe în ansamblu un volum cît mai redus.

În acest stadiu al expunerii este util a urmări eficiența împachetării într-un astfel de edificiu de sfere, desprinzînd condițiile geometrice în care volumul golurilor este cel mai redus. Să comparăm între ele două strate alcătuite din sfere în contact; în primul, sferele sînt dispuse în rețea patratică, în cel de al doilea rețeaua este hexagonală. În secțiune, spațiile libere sînt mai mari în prima rețea. Aplicînd fiecărei secțiuni circulare un patrat circumscris, eficiența aranjamentului în prima rețea este dată de suprafața cercului raportată la aceea a patratului $\pi r^2/4r^2 = 0{,}785$. Ocuparea planului se

realizează în proporție de 78,5%. În cel de al doilea caz, raportul dintre suprafața cercului și cea a hexagonului circumscris este $\pi r^2/2\sqrt{3}r^2 = 0{,}907$; eficiența este în acest caz mult mai mare, de 90,7%.

Nu este posibilă o concentrare mai mare de sfere într-un strat, deoarece nu pot fi în contact mai mult de șase sfere cu o sferă de aceeași mărime, de unde rezultă că stratul hexagonal este cel mai compact (fig. 65); această situație se realizează cînd fiecare sferă vine în contact cu maximum de sfere asemănătoare.

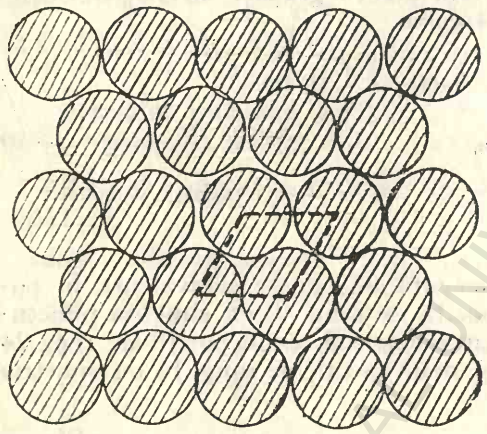


Fig. 65. Strat de sfere în împachetare compactă.

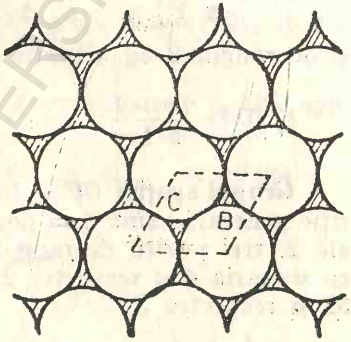


Fig. 66. Pozițiile golurilor *B* și *C*.

În acest aranjament, a cărui simetrie este $6mm$, fiecare sferă este în contact cu alte șase și este înconjurată de șase goluri; la rîndul său fiecare gol este înconjurat de trei sfere. Poziția golului are simetria $3m$. În medie, fiecărei sfere îi revin două goluri. După orientarea lor, golurile sînt de două feluri (*B* și *C*), deosebite după orientarea lor cu vîrful în sus sau în jos (fig. 66).

Să examinăm posibilitățile de împachetare a acestor strate hexagonale, astfel ca fiecare sferă să vină în contact cu 12 sfere învecinate. Cel de al doilea strat va putea fi dispus astfel ca centrul sferelor să se suprapună fie pe golurile *B*, fie pe golurile *C*. Mai departe împachetarea poate fi realizată astfel ca centrul sferelor să corespundă pozițiilor *A*. Împachetarea continuă în succesiunea *ABAB*... echivalentă cu succesiunea *ACAC*.... O a doua posibilitate poate fi înfăptuită dacă centrele sferelor celui de al treilea

strat se găsesc în poziţiile *C*, succesiunea continuînd după schema *ABCABC*...

Amîndouă împachetările sînt cele mai compacte; prima are simetrie hexagonală, cea de a doua cubică, reţeaua fiind în acest din urmă caz cu feţe centrate.

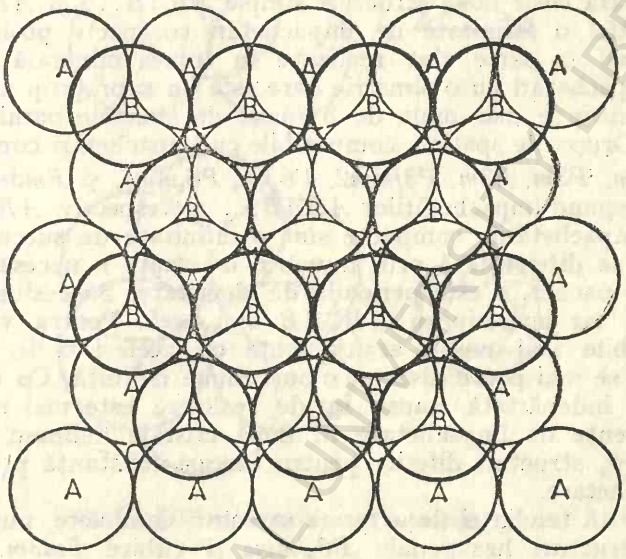


Fig. 67. Cele trei poziţii posibile ale sferelor în împachetarea compactă [1].

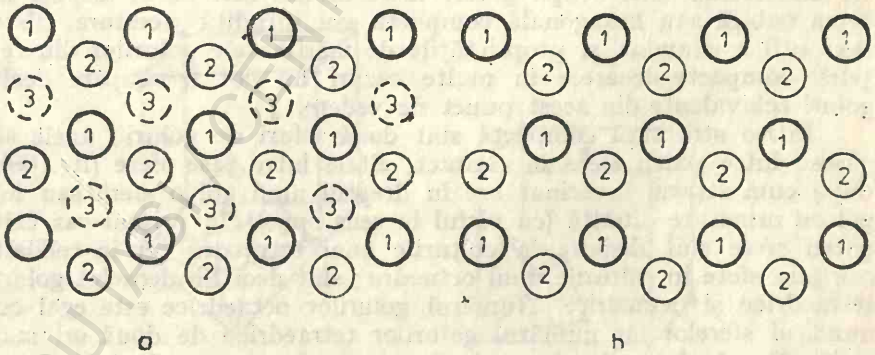


Fig. 68. Dispoziţia stratelor succesivă în împachetare compactă: *a* — cubică; *b* — hexagonală.

Un strat are simetria $6mm$ dar aceasta se reduce la $3m$ prin suprapunerea a două strate, deoarece sferele ajung în dreptul golurilor. Grupul spațial $P3m$ descrie cea mai scăzută simetrie a unei împachetări compacte și anume cînd este perfect dezordonată. În condițiile repetării unei secvențe limitate și definite, simetria ansamblului poate fi mai ridicată.

În afara celor două structuri simple $ABAB\ldots$ și $ABCABC\ldots$ există astfel o infinitate de împachetări compacte posibile dintre care numai o parte sînt realizate în lumea minerală. Unele din aceste împachetări au o simetrie care este un supragrup al lui $P3m$, fără a cuprinde mai mult de 3 plane de simetrie paralele cu axa ternară. Grupurile spațiale compatibile cu împachetări compacte sînt $P3m$, $R3m$, $P\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $P3/mm2$, $P6_3mc$, $P6_1mmc$, și $Fm3m$. Ultimile două corespund împachetărilor $ABAB\ldots$ și respectiv $ABCABC\ldots$.

În împachetările compacte sînt o infinitate de succesiuni posibile care se diferențiază prin numărul de strate n necesare completării unui pachet. n este perioada de identitate. Succesiunea $ABAC$ are $n=4$, iar succesiunea $ABCAB$ are $n=5$. Pentru valori $n>5$ sînt posibile mai multe aranjamente cu același n. În secvențele mixte nu se mai poate distinge o succesiune definită. Cu cît ordinea este mai îndepărtată, șansa sa de realizare este mai redusă.

Diferențe de împachetare în două cristale definesc fenomenul de *politipie*, structuri diferite pentru aceeași substanță prin variante de împachetare.

Datorită tendinței de a forma structuri compacte, multe metale posedă structuri hexagonale $P6_3/mmc$ și cubice $Fm3m$. Numeroși compuși au structuri înrudite cu acestea, eventual ușor deformate. Cînd diferența între dimensiunile particulelor este însemnată, cele de dimensiuni mici ocupă goluri între atomii mai mari, dispuși în rețea cubică sau hexagonală compactă sau înrudită acestora. Este deci util a examina și proprietățile de mărime ale golurilor din rețelele compacte deoarece în multe cazuri nu pot fi ocupate decît goluri echivalente din acest punct de vedere.

Într-o structură compactă sînt două feluri de goluri; unele se găsesc între patru sfere în contact, altele între șase sfere (fig. 69), după cum stratul învecinat are în dreptul unui gol o sferă sau un gol cu orientare diferită (cu vîrful în sens opus). În primul caz cele patru sfere sînt dispuse în colțurile unui tetraedru iar în celălalt caz șase sfere în colțurile unui octaedru; sînt deci de deosebit goluri tetraedrice și octaedrice. Numărul golurilor octaedrice este egal cu numărul sferelor iar numărul golurilor tetraedrice de două ori mai mare. Numărul sferelor în contact cu un gol este numărul de coordinare al acestuia.

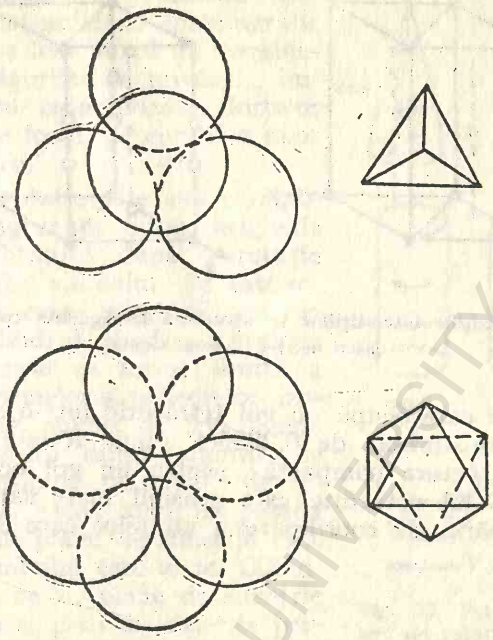


Fig. 69. Goluri tetraedrice şi octaedrice [1].

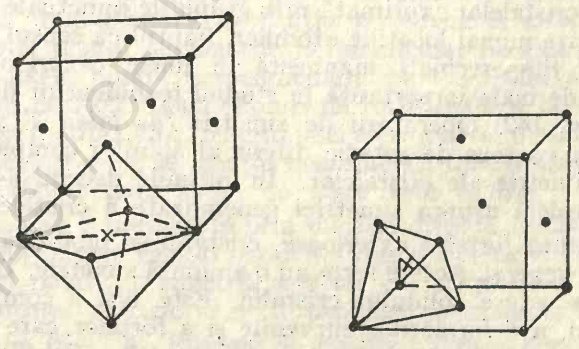


Fig. 70. Poziţia golurilor tetraedrice şi octaedrice în structura cubică compactă [24].

BCU JASSY CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

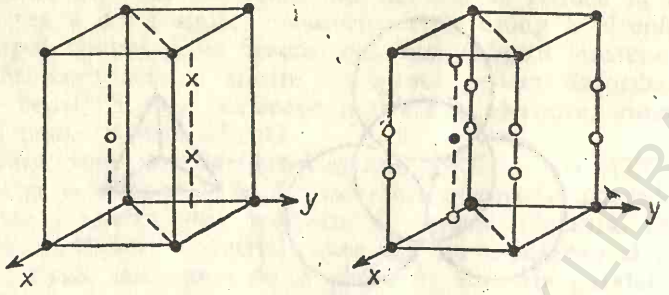


Fig. 71. Poziţiile interstiţiilor în structura hexagonală compactă:
x — goluri mici; *o* — goluri largi[24]

Pentru ionii care ocupă un gol tetraedric într-o structură compactă raza sa se apropie de 0,2255 *R* (unde *R* este raza atomilor ce alcătuiesc structura compactă; pentru un gol octaedric relaţia este 0,414 *R*. Golul octaedric este sensibil mai mare, ceea ce se reflectă în numărul de coordinare a atomilor care îl ocupă.

D. SIMETRIA PROPRIETĂŢILOR FIZICE ALE CRISTALELOR

Simetria cristalelor exprimată prin grupurile punctuale şi spaţiale ia în considerare numai locaţiile atomilor. Faptul că sensul de rotaţie a electronilor desperechiaţi manifestă în unele cazuri ordonare la distanţă este de mare importanţă în studiul fenomenelor de magnetizare (vezi pag. 142) Operatorii de simetrie *(de pildă 2' şi n')* care suprapun ioni cu sens de rotaţie diferit al spinilor completează elementele de simetrie ale cristalelor. În ultimile decenii s-a ajuns la o vedere completă asupra simetriei generalizate a cristalelor.

Sub acţiunea forţelor exterioare, cristalul se modifică, afirmaţie cu sens foarte general. Aceste forţe au o anumită simetrie, deasemenea şi modificările aduse solidului cristalin. Este util a compara simetria cristalului, a deformărilor survenite şi a forţelor care au provocat-o, cu scopul de a urmări simetria proprietăţilor fizice, proprietăţi care corelează forţele şi deformările suferite de cristal.

Cîteva completări prealabile sînt necesare. În noţiunile de cristalografie structurală nu a fost luată în considerare simetria figurilor de revoluţie, importantă pentru caracterizarea forţelor şi cîmpurilor de forţă, precum şi a unor proprietăţi fizice.

Axa de revoluţie este axa caracterizată prin congruenţa figurii originale şi a figurii obţinută după o rotaţie infinit de mică; simbolul său este ∞. Figurile simple care comportă axa ∞ sînt conul, cilindrul şi sfera. Acestea pot fi considerate ca forme limită a piramidelor, prismelor şi poliedrelor izometrice, a căror număr de feţe creşte nelimitat. Formelor limită amintite le sînt proprii grupuri punctuale de simetrie distincte. Astfel conul fix posedă şi o infinitate de plane de simetrie care conţin axa; simbolul este ∞ *m*. Cilindrul fix posedă axa ∞, plane de simetrie care conţin axa şi plan de simetrie perpendicular pe axă; simbolul este ∞/*mm*. Sfera posedă o infinitate de diametre cu simetrie cilindrică; simbolul este ∞/∞/*mm*.

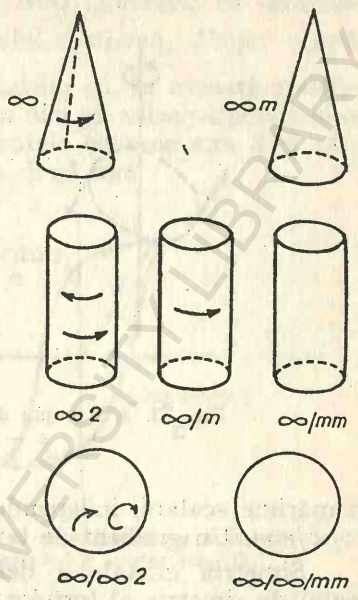


Fig. 72. Forme geometrice cu axe de rotaţie ∞ (forme limită). Formele comportînd axe binare sau infinitate de axe de rotaţie sînt drepte sau stîngi.

Aceste figuri servesc şi pentru definirea altor tipuri de simetrie. Un con în rotaţie nu posedă plane de simetrie; simbolul său este ∞. Simetria unui cilindru în rotaţie se reduce la ∞/*m*. Un cilindru răsucit pierde planul de simetrie perpendicular pe axa ∞; păstrează în schimb axele binare perpendiculare pe axa principală; simbolul este în acest caz ∞2. Două cupluri de forţe egale şi de sens opus au această simetrie (fig. 73). În aczul unei sfere a căror diametre manifestă rotaţii în acelaşi sens, se menţin deasemenea numai axele de simetrie binare; simbolul unei astfel de sfere este ∞/∞2.

Forţele sînt reprezentate prin mărimi dirijate, vectori, iar cîmpul de forţe omogen prin vectori paraleli. Cîmpul electric *E* este simbolizat prin vectori polari cu simetria ∞*m* iar cel magnetic *H*, asociat sensului curentului electric care îl produce, prin vectori axiali avînd simetria ∞/*m* (fig. 74). Stressul de tensiune posedă simetria cilindrică ∞/*mm* iar cel de forfecare simetria rombică *mmm*. Temperatura este

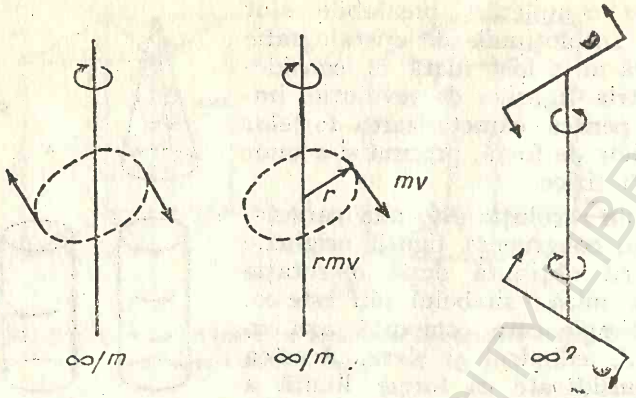


Fig. 73. *a* — cuplu de forțe; *b* — moment cinetic *rmv*
c — cupluri de torsiune.

o mărime scalară, independentă de direcție; simetria sa este sferică $\infty/\infty/mm$. Un gradient de temperatură are simetria conului fix ∞m.

Simetria cristalului deformat conține elementele comune grupului de simetrie al forțelor exterioare și grupului de simetrie punctuală a cristalului, în conformitate cu principiul lui Curie: elemente de simetrie ale cauzei se regăsesc în simetria efectului produs. În formularea actuală privind proprietățile fizice, simetria deformării este subgrupul cel mai înalt al simetriei cristalului și al simetriei forțelor care acționează asupra sa. În acest context axa ∞ este asimilabilă axelor 2, 3, 4 și 6. Pentru a ilustra aceste considerații generale

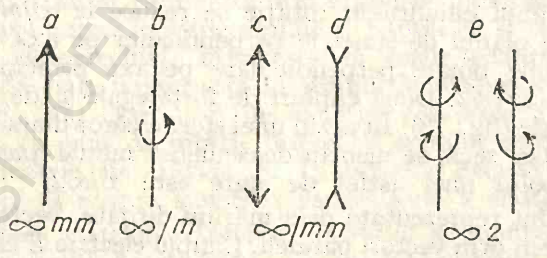


Fig. 74. Simetria vectorilor polari (*a*), a vectorilor axiali (*b*), a tensorilor polari + și − , (*c*, *d*) și a tensorilor axiali drepți și stingi (*e*, *f*).

Exemple: *a* — cîmp electric; *b* — cîmp magnetic *c* — stress de tensiune; *d* — stress de compresiune; *e*, *f* — dublu cuplu de forțe de sens contrar, răsucire dreaptă și stingă.

să dăm un exemplu. Comprimînd un cristal izometric cu simetria $\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$ prin streess cu simetria cilindrului, (∞/mm), dirijat după unul din axele ternare, (fig. d), constatăm că, în această poziție nu sînt comune grupul $4/m$, axele 2 precum nici planul m perpendicular pe axa ∞. Subgrupul $3m$ cuprinde elementele comune axa 3 și respectiv ∞ și planele n paralele cu aceste două axe.

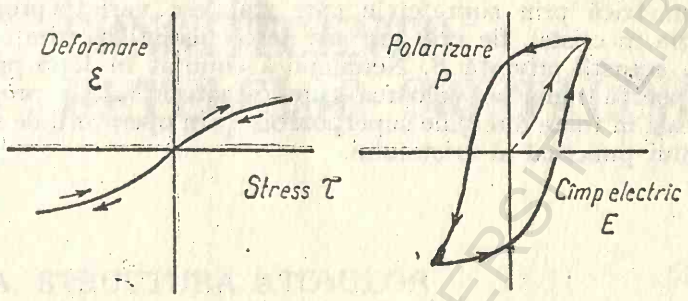


Fig. 75. Relațiile între parametrii intensivi și extensivi în cazul proprietăților de echilibru (*a*) și al proprietăților hysterezice (*b*) [34].

Deformările pot fi ireversibile, ca în cazul curgerii plastice sub acțiunea compresiunii, reversibile în cazul proceselor de echilibru prin variații reversibile continui ale cristalului. Acestea din urmă presupun modificări succesive neînsemnate care se integrează în modificări importante, revenindu-se la starea inițială după reducerea treptată a forțelor exterioare. Curba forță—deformare are forma din fig. 75. O categorie distinctă de proprietăți de echilibru o alcătuiesc cele hysterezice; curba forță—deformare are forma unei bucle de hysterezis (fig. 75); vezi proprietățile electrice și magnetice. În acest caz, prin încetarea acțiunii exterioare substanța prezintă o deformare remanentă care dispare, prin aplicarea unui cîmp cu polaritate opusă, revenindu-se la starea inițială. Transformarea are caracter semipermanent datorit schimbărilor structurii în domenii, proprie acestor substanțe.

Corelarea forță—deformare se realizează prin relații lineare în care intervin mărimi denumite *tensori;* după rangul lor aceștia sînt caracterizați prin numere diferite de coeficienți. Rezistivitatea este raportul între diferența de potențial și intensitatea curentului electric. Simetria sa este simetria suprafeței care descrie variația sa cu direcția în cristal. Conductibilitatea termică este caracterizată prin fluxul de

căldură Q cm^{-1} sec^{-1} prin un cristal între două secțiuni plane, gradientul de temperatură fiind 1°/cm. Susceptibilitatea electrică intervine între valoarea cîmpului electric E și polarizarea cristalului P; este un tensor polar de rangul doi. Susceptibilitatea magnetică este de asemenea un tensor de rangul doi. Efectul magneto-electric este tensor axial de rangul doi.

Tensorii au un rol esențial în descrierea proprietăților, fie pe cale geometrică prin suprafețele care stabilesc variația proprietății cu direcția în cristal, fie prin grupuri de coeficienți încadrați în matrice. În această privință F. Neumann a enunțat în 1885 principiul care îi poartă numele: valoarea care caracterizează o proprietate este aceeași în toate direcțiile superpozabile prin operatorii de simetri ai grupului punctual al cristalului.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITARĂ

II.
CONSTITUENȚII REȚELELOR CRISTALINE

A. STRUCTURA ATOMILOR

Motivul rețelelor este alcătuit din atomi, din ioni sau molecule, a căror comportare este esențială pentru a înțelege structura și proprietățile substanțelor cristalizate. Prima imagine modernă a structurii atomilor este datorită lui Niels Bohr, care a arătat că atomul de hidrogen este alcătuit dintr-un proton, în care se concentrează practic întreaga masă a atomului, și un electron care se rotește în jurul protonului. Bohr a postulat că electronul nu se poate deplasa decît pe orbite staționare, caracterizate fiecare prin un nivel energetic ce poate fi calculat admițînd că momentul unghiular al electronului mvr (m — masa, v — viteza, r — raza orbitei) poate avea numai valori definite

$$mvr = n\hbar \tag{9}$$

în care $n = 1, 2, 3$ etc iar $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h fiind constanta lui Planck, $6{,}63 \cdot 10^{-27}$ erg/s.

Atomul nu poate emite sau absorbi radiații decît dacă electronul trece de pe o orbită pe alta, frecvența radiației înmulțită cu h fiind diferența între energiile electronului, E_1 și E_2, pe cele două orbite

$$E_2 - E_1 = h\nu \tag{10}$$

De fapt Bohr a introdus concepția cuantică a lui Planck în elaborarea modelului structurii atomului de hidrogen, caracterizat prin

un număr restrîns de stări de energie ale acsetuia ; stările de energie sînt cuantificate.

Din (9) rezultă

$$m = \frac{n\hbar}{vr} \tag{11}$$

În sistemul proton-electron orbitele staţionare sînt caracterizate prin egalitatea dintre forţa de atracţie între particule şi forţa centrifugă

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{12}$$

Din (11) şi (12)

$$v = \frac{e^2}{n\hbar} \tag{13}$$

Energia sistemului E este egală cu suma energiei sale cinetice $\frac{1}{2} mv^2$ şi a energiei potenţiale $-\frac{e^2}{r}$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r}, \tag{14}$$

care se mai poate scrie, ţinînd seama de (12) şi (13), sub forma

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - mv^2 = -\frac{1}{2} mv^2 = -\frac{me^4}{n^2\hbar^2} = \frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}, \tag{15}$$

din care se calculează valorile discrete ale energiei pe orbitele staţionare n = 1, 2, 3 etc, precum şi lungimile de undă ale radiaţiilor spectrului atomului de hidrogen

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right), \tag{16}$$

în acord excelent cu datele experimentale obţinute anterior sub forma

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$

în care constanta lui Ridberg R are valoarea 109678 cm^{-1}, extrem de apropiată de valoarea calculată de Bohr

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecvența radiației ν se deduce din (16)

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

în care ν se exprimă în vibrații pe secundă.

În spectroscopia optică se obișnuiește a se caracteriza radiația prin numărul de unde pe centimetru; în acest caz $R = 109{,}737$ cm.

Spectrul de emisie al hidrogenului corespunde tranzițiilor între nivelele energetice ale atomului, definite prin numerele n. Se disting astfel linii în domeniile ultraviolet, vizibil, infraroșu, care corespund fiecare la treceri de pe orbite superioare pe orbitele $n = 1$, spectrul Lyman, $n = 2$ spectrul Balmer, $n = 3$ spectrul Paschen, $n = 4$ spectrul Brackett, $n = 5$ spectrul Pfund (fig. 76). Numărul de combinații posibile între termenii energetici ai electronului depășește numărul

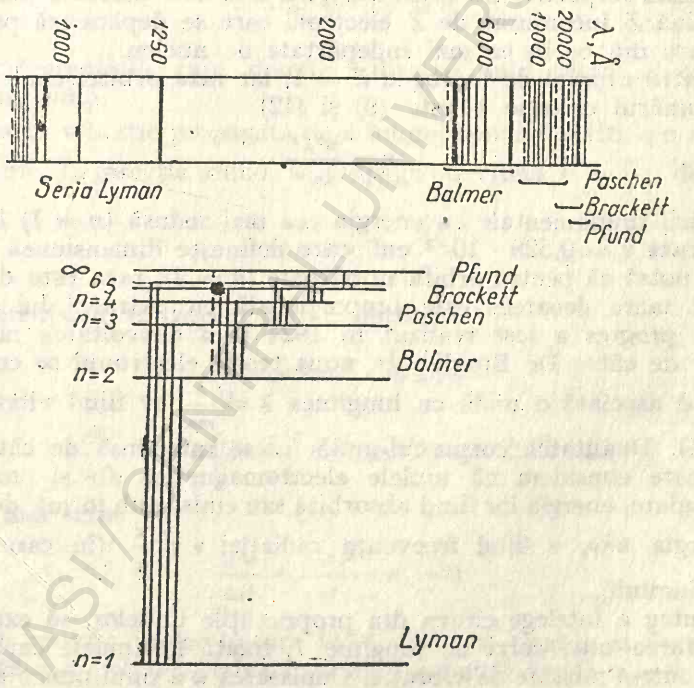


Fig. 76. Spectrul complet al hidrogenului și tranzițiile care îl explică. Seriile Lyman ($n = 1$, ultraviolet), Balmer ($n = 2$, vizibil), Paschen ($n = 3$, infraroșu apropiat), Bracket ($n = 4$), Pfund ($n = 5$) [28].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de linii spectrale observate. Unele combinații nu sînt operaționale adică reprezintă tranziții interzise, definite prin reguli de selecție.

Trecerea electronilor pe nivele superioare cu energie mai ridicată este posibilă prin absorbție de energie. Energia necesară pentru a trece electronul de pe orbita cea mai inferioară pe orbita $n = \infty$ este energia de ionizare

$$E_1 - E_2 = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty}\right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 2178 \cdot 10^{-11} \text{ ergi}$$

Întrucît ergul este o unitate mult prea mare, se folosește electron-voltul: 1 erg = 6,2419 · 10^{-4} eV.

Nucleele celorlalți atomi sînt alcătuite, în primă aproximație, din protoni și neutroni. Numărul de protoni definește sarcina pozitivă a nucleelor. Mărimea nucleelor este de ordinul 10^{-13} cm iar masa de ordinul 10^{-24} g. Sarcina pozitivă Z este numărul de ordine al elementului respectiv. Un atom neutru Z este deci alcătuit din nucleu de sarcină Z înconjurat de Z electroni care se deplasează pe orbite staționare din ce în ce mai îndepărtate de nucleu.

Pentru atomul de hidrogen $Z = 1$, iar raza orbitei caracterizată prin numărul cuantic n este (9) și (12)

$$r = \frac{n^2 h^2}{me^2}$$

Stării fundamentale cu energia cea mai redusă ($n = 1$) îi corespunde raza $r = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ cm, care definește dimensiunea atomului. De notat că pentru orbita următoare ($n = 2$), raza este de patru ori mai mare deoarece este proporțională cu patratul lui n.

Un progres a fost realizat în 1924 prin dezvoltarea mecanicii undelor de către De Broglie. În noua teorie electronul se comportă ca avînd asociată o undă cu lungimea $\lambda = \frac{h}{mv}$ (v fiind viteza electronului). Dualitatea corpuscul-undă fusese introdusă de către Einstein, care considera că undele electromagnetice au și proprietăți corpusculare, energia lor fiind absorbită sau emisă sub formă de fotoni cu energia $nh\nu$, ν fiind frecvența radiației $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (în care c este viteza luminii).

Pentru a înțelege cîteva din proprietățile undelor, să examinăm comportarea unei corzi de lungime l, fixată la ambele capete, antrenată într-o mișcare de vibrație. Deplasarea u a unui punct al corzii situat la distanța x de unul din capetele sale, în funcție de timpul t este dată de relația

$$u = a \sin 2\pi\nu t \qquad (17)$$

în care a este amplitudinea, adică deplasarea maximă, ν frecvența adică numărul de vibrații pe secundă. Cu creșterea valorii lui u accelerația punctului scade proporțional pînă la 0, valoare atinsă cînd $u = a$.

Derivînd ecuația (9) de două ori în raport cu t pentru a obține accelerația $\frac{d^2u}{dt^2}$

$$\frac{du}{dt} = a\,2\pi\nu \cos 2\pi\nu t$$

$$\frac{d^2u}{dt^2} = -a(2\pi\nu)^2 \sin 2\pi\nu t = -4\pi^2\nu^2 u$$

Se deduce

$$\frac{d^2u}{dt^2} + 4\pi^2\nu^2 u = 0 \tag{18}$$

ecuație diferențială care descrie vibrația unui punct al corzii în funcție de timp.

Această vibrație propagată de-a lungul corzii constituie o mișcare ondulatorie. În direcția x unda se propagă cu viteza $v = \frac{x}{t}$, de unde

$$u = a \sin 2\pi\nu \frac{x}{v} \tag{19}$$

Diferențiind în raport cu x obținem

$$\frac{du}{dx} = a\,2\pi \frac{\nu}{v} \cos 2\pi\nu \frac{x}{v}$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -a\left(2\pi \frac{\nu}{v}\right)^2 \sin 2\pi\nu \frac{x}{v} = -\frac{4\pi^2\nu^2}{v} \cdot u$$

care se mai scrie

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} \cdot u = 0 \tag{20}$$

Este ecuația undei lineare în direcția x. Coarda ia forme staționare care se pot determina impunînd condiția limită $u = 0$ pentru $x = l$

$$\sin 2\pi\nu \frac{l}{v} = 0$$

Din relaţia $\sin \pi n = 0$ rezultă că ecuaţia (11) este satisfăcută pentru

$$2\nu \frac{l}{v} = n \qquad n = 1, 2, 3 \text{ etc}$$

Deoarece $\nu = \frac{v}{\lambda}$, relaţia devine

$$\frac{2l}{\lambda} = n \qquad \text{sau} \qquad \lambda = \frac{2l}{n}$$

Pentru $n = 1, 2, 3$ se obţin unde staţionare simple cu $1, 2 \ldots n$ noduri.

Relaţia (12) poate fi extinsă asupra mişcării unui electron a cărui viteză este dedusă din relaţia

$$\frac{1}{2} mv^2 = E - V$$

în care V este energia sa potenţială iar

$$v^2 = \frac{2(E - V)}{m}$$

Dacă în locul deplasării u din ecuaţia (12) introducem funcţia de undă ψ, atunci ecuaţia de undă ia forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Întrucît unda asociată electronului vibrează în orice direcţie a spaţiului va fi necesară această specificare prin introducerea şi a celorlalte coordonate y şi z. Se ajunge la ecuaţia fundamentală a lui Schrödinger

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}\right)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (21)$$

care descrie electronul sub aspectul ondulatoriu.

Funcţia ψ nu are o semnificaţie fizică cum avea deplasarea u. Ecuaţia nu poate defini cu exactitate atît poziţia electronului cît şi impulsul său la timpul t, datorită interacţiunii mijloacelor de semnalizare a poziţiei electronului cu acesta. În orice moment starea electronului este descrisă de ecuaţia de undei, însă în domeniul atomic probabilitatea de a stabili poziţia are deviaţia standard la nivelul

valorii sale medii, în timp ce în domeniul megascopic nesiguranța este mult mai redusă decît valoarea medie.

Această situație este exprimată cu claritate de principiul incertitudinii enunțat de Heisenberg. Notînd cu Δx și Δv_x deviațiile standard ale coordonatei de poziție x și a componentei iuțelei v_x.

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geqslant \hbar \tag{22}$$

La scara atomică Δx și Δv_x sînt importante în raport cu $\hbar$; de aci rezultă că viteza electronului va fi mai puțin exactă cu cît poziția sa va fi mai precisă. De asemenea din relația

$$\Delta p \cdot \Delta t \geqslant \hbar$$

rezultă că valoarea impulsului electronului este cu atît mai nesigură cu cît momentul t va fi mai bine precizat.

Deși în acest sens funcția de undă ψ nu poate descrie cu exactitate deplasarea electronului, patratul modulului $|\psi|^2$ arată la momentul t poziția cea mai probabilă pe care o are electronul. Pentru un timp mai îndelungat $|\psi^2|$ reprezintă probabilitatea densității electronului în spațiu. Funcția ψ este denumită și orbital, deoarece corespunde orbitei în concepția mecanicii clasice. Nu mai este vorba de electroni ce descriu o orbită definită, ci de trasee multiple în cadrul orbitalului, care dau imaginea unui nor difuz prin valorile $|\psi^2|$ în funcție de coordonate; astfel în mod obișnuit se consideră orbitalii independent de timp.

Deși energia cinetică și cea potențială sînt determinate cu mare nesiguranță, energia totală a unui orbital este definită cu certitudine. Pentru valori ale energiei totale, orbitalii au o mărime definită și reprezintă o stare staționară. Modificarea energiei impune trecerea pe alt orbital.

Ecuația lui Schrödinger pentru un atom de hidrogen poate fi scrisă și sub altă formă, prin înlocuirea coordonatelor carteziene x, y, z cu coordonate polare (fig. 77): φ — unghi azimutal, $\theta =$ = unghi polar, rezultînd $x = r \cos \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z =$ $= r \cos \theta$ (fig. 77). În acest sistem de coordonate ecuația lui Schrödinger ia forma

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} +$$

$$\frac{8r^2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \tag{23}$$

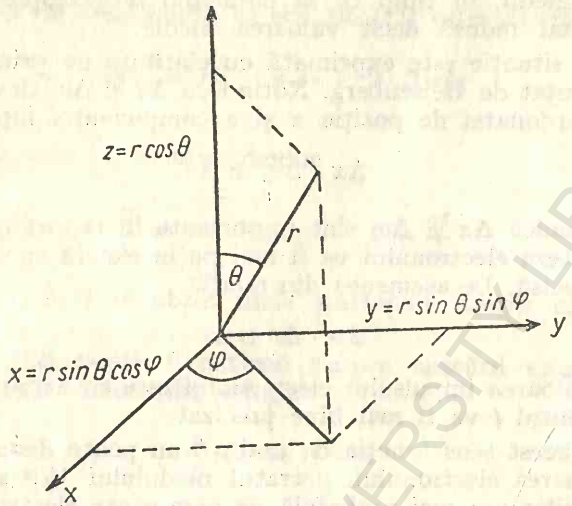


Fig. 77. Coordonatele polare ale unui punct.

În cazul unui orbital sferic cu energia sa potențială independentă de unghiurile azimutale și polare, derivatele termenilor care depind de φ și θ vor fi nule iar ecuația se simplifică:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (24)$$

O soluție care depinde numai de r are forma

$$\psi = e^{-ra}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = -ae^{-ra}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = a^2 e$$

iar ecuația (17) devine

$$a^2 - \frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0 \qquad (25)$$

Pentru ca ecuația (18) să fie satisfăcută oricare ar fi r este necesar ca

$$-\frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 me^2}{h^2 r} = 0 \text{ și deci}$$

$$a = \frac{4\pi^2 me^2}{h^2} \qquad (26)$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

precum și

$$a^2 + \frac{8\pi mE}{h^2} = 0 \qquad (27)$$

Din (19) și (20) se calculează

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$$

care este valoarea energiei atomului de hidrogen în starea fundametală $n = 1$.

Pentru a obține și imaginea distribuției radiale a electronului să considerăm funcția

$$D = 4\pi r^2 \psi^2 = 4\pi r^2 e^{-ra} \qquad (28)$$

Această funcție are un maximum pentru $\frac{\partial D}{\partial r} = 0$ de unde se deduce

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^4}$$

adică valoarea razei atomului Bohr. Însă valorile lui D arată o infinitate de valori posibile a densității electronice în jurul valorii maxime, în acord cu concepția statistică a structurii atomului de hidrogen schițată mai înainte. Această reprezentare arată că în concepția cuantică nu poate fi definită cu precizie raza unui atom sau ion dincolo de care densitatea electronică scade rapid la 0.

În funcție de valoarea lui n vor fi o serie de orbitali sferici, cu energie din ce în ce mai mare, densitatea ridicată rămînînd concentrată într-un domeniu sferic restrîns.

Funcția de undă se anulează pentru valori intermediare ale lui r reprezentînd suprafețe sferice lipsite de sarcină electrică; astfel de suprafețe sînt suprafețe nodale. Pentru $n = 2$ (funcția $2s$) este o singură suprafață nodală, pentru $n = 3$ (funcția $3s$) sînt două suprafețe modale.

Un alt tip de soluții ale ecuației lui Schrödinger (24) este caracterizat prin dependență unghiulară în direcțiile x, y și z. Soluțiile au forma

$$\psi = xe^{-cr} \quad \psi = ye^{-cr} \quad \psi = ze^{-cz}$$

Dintre soluțiile de acest fel nu prezintă interes decît acelea care corespund unor energii egale sau apropiate de acelea ale orbitalilor sferici analizați mai sus; energiile corespunzătoare sînt egale între

ele. Densitatea electronică este concentrată în jurul celor trei axe. Astfel de orbitali — orbitali p — avînd aceleași caracteres și valoare a energiei sînt triplu degenerate; sînt orbitalii p_x, p_y și p_z. Forma lor este redată în fig. 78; sînt de fapt alcătuiți din doi lobi conjugați

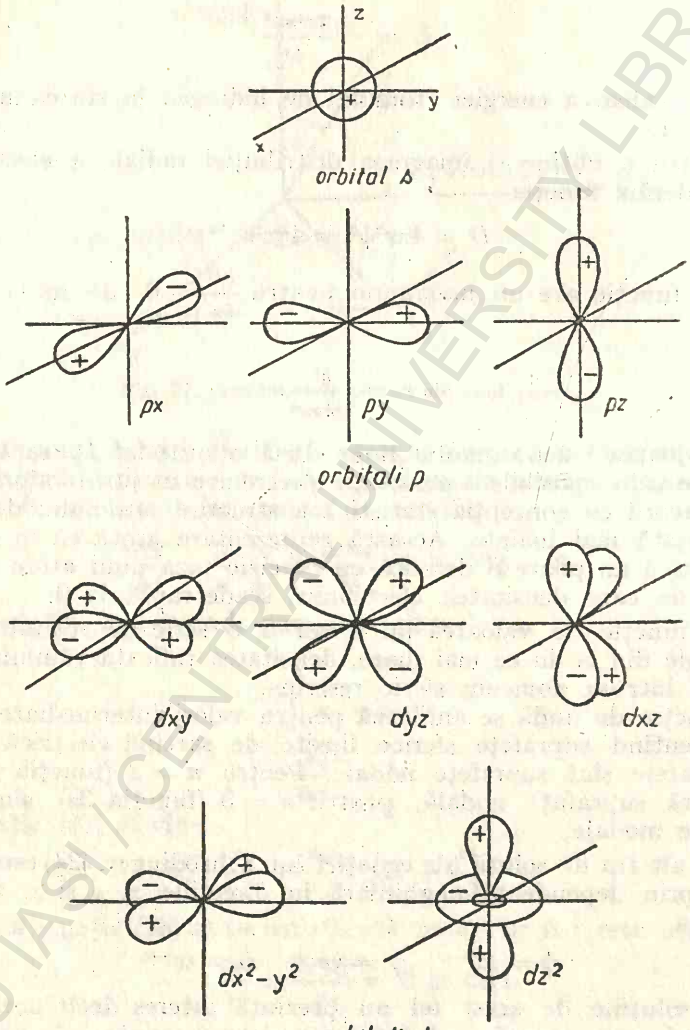


Fig. 78. Formele orbitalilor *s*, *p* și *d*.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în formă de pară: dispuși de-a lungul celor trei axe. În acest caz suprafețele nodale sînt planele perpendiculare pe axa respective; semnul funcției de undă este diferit de o parte și de alta a suprafeței nodale.

Soluțiile de tipul $\psi = xye^{-cr}$ au valorile energiei comparabile cu energiile orbitalelor $3s$ și $3p$. Sînt cinci soluții cu aceeași energie definind orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{z^2-y^2}$, d_{z^2}.

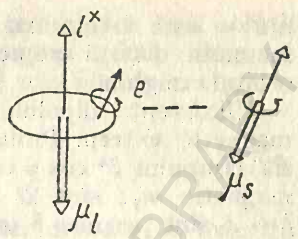


Fig. 79. Momentul orbital unghiular și momentul de spin [28].

Orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} sînt formați din cîte patru lobi în formă de pară, dispuși după diagonalele axelor de coordonate (fig. 78). Orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este alcătuit de asemenea din patru lobi de aceeași dimensiune, dispuși de-a lungul axelor de coordonate. Orbitalul d_{z^2} corespunde de fapt unei combinații lineare a orbitalilor $d_{z^2-x^2}$ și $d_{z^2-y^2}$ care nu sînt independenți. Lobii săi mari sînt dirijați după axa z iar orbitalul este completat cu lobi mici dispuși după axele x și y, asimilați cu un inel în planul xy.

În fig. 78 se asociază semnul + sau — fiecărui lob al orbitalilor; este semnul funcției de undă în zona lobului respectiv.

În mod asemănător se disting 7 orbitali f heptadegenerați, cu energie apropiată de a orbitalilor $4s$, $4p$, $4d$.

Numărul n este numărul cuantic radial și exprimă energia electronilor respectivi; energia cea mai redusă corespunde celei mai mici valori a lui n.

Forma orbitalului este precizată prin numărul l care poate avea valorile 1, 2, ..., $n-1$; se disting astfel orbitalii s, p, d, f; orbitalii s corespund la $l = 0$, p la $l = 1$, d la $l = 2$, f la $l = 3$.

Orbitalii permiși sînt înscriși în ordinea crescîndă a lui n și în fiecare grup în ordinea crescîndă a lui l. Primul orbital s este $1s$, primii orbitali p sînt $2p$, primii orbitali d sînt $3d$. Energiile orbitalilor dintr-un grup n au valori apropiate.

Electronul are raza $\approx 3 \cdot 10^{-13}$ cm și se deplasează în limitele orbitalului rotindu-se de asemenea în jurul unei axe. Prima mișcare este caracterizată prin momentul orbital unghiular $l^* = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Momentul orbital unghiular este un vector a cărui mărime este produsul dintre r și momentul $p = mv$ (fig. 79). Această mișcare dă naștere la un dipol magnetic perpendicular pe traiectorie, deoarece mișcarea electronului este echivalentă unui curent electric de-a lungul unei spire. Între l^* și momentul magnetic orbital m_l este o relație de proporționalitate $m_l = -\beta\mu_\beta\, l^*$, μ_β fiind magnetonul lui Bohr $\mu_\beta = 0{,}9284 \cdot 10^{-24}$ erg sec^{-1}. iar sem-

nul — este determinat de sarcina negativă a electronului. Momentul magnetic orbital are aceeași direcție dar sens opus față de domentul orbital unghiular.

Existența dipolului magnetic orientează orbitalul într-un cîmp magnetic extern. Proiecția momentului orbital unghiular pe direcția cîmpului $l^*\cos\varphi$ este una din valorile permise ale momentului magnetic m_1; sînt $2l+1$ valori permise de la -1 la $+1$. Pentru $l=2$ sînt permise 5 orientări, adică 5 poziții în care poate avea loc precesia orbitalului față de cîmp (fig. 80).

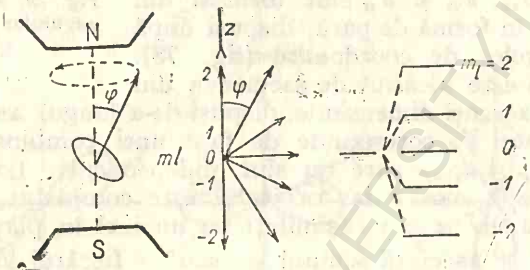


Fig. 80. Orientarea orbitalilor în cîmp magnetic [28].

Rotația electronului în jurul unei axe creează, de asemenea, un dipol magnetic; numărul cuantic corespunzător s este egal cu $\frac{1}{2}$ iar numărul cuantic de spin m_s are valorile $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$, corespunzătoare celor două sensuri de rotație ale electronului; în raport cu o direcție; cele două valori definesc electroni cu spini paraleli și antiparaleli.

Între cei doi dipoli pot avea loc interacțiuni; este cuplajul spin-orbită. În acest caz momentul unghiular total j^* al electronului, obținut prin adunare vectorială, poate lua valorile $j^*=\sqrt{j(j+1)}\hbar$, relație în care j este numărul cuantic intern $j=l\pm s$.

În cîmp electric sau magnetic are loc modificarea termenilor energetici care se despică; aceste modificări se traduc prin o imbogățire a spectrelor atomice prin linii suplimentare sub formă de dubleți sau multipleți: efectele Stark și respectiv Zeeman. Termenii degenerați din configurațiile electronice ale atomilor se multiplică iar degenerarea este ridicată; fiecare orbital sau grupă de orbitali adoptă valori proprii de energie.

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger nu este posibilă decît pentru atomul de hidrogen. Pentru cei cu alcătuire mai complicată avînd un nucleu cu sarcina $+Z$, sînt de luat în considerare Z electroni în atomul neutru. Valorile proprii ale funcțiilor de undă sînt

în aceste cazuri imposibil de calculat; se pot obține însă soluții aproximative în ipoteza că electronii sînt supuși numai cîmpului de forțe central al nucleului. În acest model nivelele de energie se pot obține din relația

$$E_n = -13{,}6 \sim \frac{(Z - Z_0)^2}{n^2} \tag{29}$$

în care $Z - Z_0$ este sarcina efectivă a nucleului care se exercită asupra electronilor periferici, iar Z_0 — efectul de ecranare al electronilor interni.

1. ORBITALI ȘI CARACTERIZAREA LOR PRIN NUMERE CUANTICE

Orbitalii unui atom pot fi definiți prin numerele cuantice n, l, m și s: numărul n poate lua valori întregi de la 1 la infinit; l este un întreg de la 0 la $n - 1$; m are valori întregi de la $-l$ la $+l$, inclusiv 0; s poate avea numai valorile $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$. Sînt, evident, $n - 1$ valori posibile pentru l, $2l + 1$ valori pentru m și 2 pentru spin.

Un electron caracterizat prin 4 numere cuantice are o energie definită și se mișcă în cadrul unui anumit orbital cu o viteză medie calculabilă. Pentru un atom ar fi deci necesară cunoașterea acestor 4 numere cuantice pentru fiecare electron, adică cunoașterea stării fiecăruia.

Pauli a introdus principiul excluziunii, potrivit căruia electronii unui atom nu pot fi caracterizați prin același grup de numere cuantice. Principiul excluziunii limitează posibilitățile de existență a electronilor unui atom. În particular un orbital nu poate fi ocupat decît de cel mult doi electroni, cu spini antiparaleli de semn contrar.

Electronii cu același număr cuantic principal constituie un înveliș electronic. Pentru primele patru valori ale lui n denumirile învelișurilor sînt K, L, M, N. Învelișul K cuprinde: orbitalii $1s$, L-orbitalii $2s$, $2p$; M-orbitalii $3s$, $3p$, $3d$; învelișul N cuprinde orbitalii $4s$, $4p$, $4d$ și $4f$.

Să revenim la ecuația (22) și să considerăm ansamblul electronilor. Electronii din orbitalii superiori sînt supuși unui cîmp de forțe mai slab din partea nucleului, datorită electronilor din nivelele inferioare, situație care se poate interpreta ca o ecranare a atracției nucleului, așa cum s-a arătat de fapt, ca o diminuare a sarcinei

sale; în ecuația 29 va fi necesară, deci, înlocuirea lui Z prin $Z - Z_0$ (Z_0 fiind constanta de ecranare). Valoarea numerică a lui Z_0 poate varia de la 0 pentru $n = 1$, cînd nu există ecranare, pînă la aproape Z pentru electroni pe orbitali cu număr n ridicat. Z_0 depinde încă și de valoarea lui l.

Numerele cuantice ale electronilor pe orbitalii s, p, d și f sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4. **Numerele cuantice l și m**

Orbital	n	l	m
$1s$	1	0	0
$2s$	2	0	0
$2p$	2	1	0, ± 1
$3s$	3	0	0
$3p$	3	1	0, ± 1
$3d$	3	2	0, ± 1, ± 2
$4s$	4	0	0
$4p$	4	1	0, ± 1
$4d$	4	2	0, ± 1, ± 2
$4f$	4	3	0, ± 1, ± 2, ± 3

Orbitalii p corespund la $l = 1$ și au trei orientări diferite după cele trei axe, în funcție de numerele cuantice m. Orbitalii d corespund la $l = 2$ și au cinci orientări ($m = -2, -1, 0, +1, +2$).

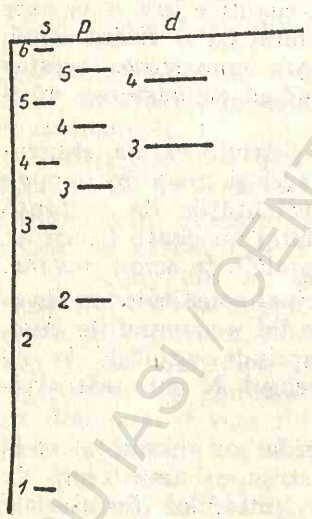


Fig. 81. Energiile relative ale orbitalilor [1].

Ținînd seama de efectul de ecranare, energiile orbitalilor sînt redate comparativ în fig. 81.

Un atom are în alcătuirea sa un cortegiu de electroni. Se poate obține emisie de radiații prin tranziția electronilor între orbitali cu energii diferite. Studiul spectrelor ale căror linii corespund diferenței de energie $E_1 - E_2$ pune în evidență un număr mai mic de tranziții decît rezultă din considerarea stărilor de energie ale orbitalilor. Anumite tranziții sînt imposibile și regulile de selecție evidențiază tranzițiile interzise. Nu se observă de pildă decît acele linii pentru care $\Delta l = \pm 1$, celelalte fiind irealizabile. În spectrul hidrogenului seria Lyman cuprinde liniile care arată tranzițiile $n_p \rightarrow 1s$, seria Balmer tranzițiile $n_s \rightarrow 2s$, $n_p \rightarrow 2s$ și $n_d \rightarrow 2p$ iar seria Paschen tranzițiile $n_f \rightarrow 3d$ (fig. 76).

În ionul de hidrogen și cei hidrogenoizi nivelele de energie sînt determinate de cîmpul central; însă prezența mai multor electroni într-un nivel ocupat parțial ridică problema repulsiilor dintre ei. Imaginea atomului cu un cortegiu de electroni independenți încetează în aceste cazuri de a mai fi o aproximație satisfăcătoare, datorită interacțiunilor dintre acești electroni. Numerele cuantice n, m, și s nu mai caracterizează decît electroni individuali. Pentru edificiul atomic este necesară înlocuirea acestora cu alte numere cuantice, rezultînd din interacțiunea lor. Acest aspect este important pentru calcularea nivelelor de energie ale stărilor, a căror degenerare se ridică prin astfel de perturbări. Cele mai importante sînt repulsiile dintre electroni și cuplarea spin-orbită între momentele magnetice orbitale și momentele magnetice de spin.

Stările de energie ale atomului vor fi caracterizate prin stările cuantice rezultate L și S. Primul este suma vectorială a numerelor l proprii electronilor care se resping în nivelele parțial ocupate; firește în cazul unui singur electron $L = l$. Numărul cuantic S este suma, de data aceasta algebrică, a spinilor electronilor.

Pentru fiecare număr cuantic L corespund termenii S, P, D, F etc., ca și în cazul electronilor individuali. Pentru o valoare L există $2L + 1$ direcții în care poate fi orientat atomul. În mod analog $2S + 1$ reprezintă multiplicitatea de spin. În felul acesta numărul nivelelor de egală energie, adică degenerarea totală, este $(2L + 1)(2S + 1)$.

În cazul a doi electroni într-un nivel parțial ocupat cu $l = 2$ și $s = \frac{1}{2}$ pentru fiecare electron, adunarea vectorială a celor doi l de mărime egală pentru a da valoarea L sub forma unui întreg nu este posibilă decît în 5 poziții (dintre care două paralele și două antiparalele). Celor cinci valori obținute le corespund simbolurile S, P, D, F, G:

$$L = 0 \qquad (S);$$

$$L = 1 \qquad (P);$$

$$L = 2 \qquad (D);$$

$$L = 3 \qquad (F);$$

$$L = 4 \qquad (G)$$

S este multiplicitatea de spin $S = \Sigma s$ se notează în script, de pildă ${}^1D$.

Pentrul $n = 1$, cazul atomului de hidrogen, este posibil un singur orbital $1s$ pe care se pot deplasa fie un singur electron fie doi, dar numai dacă spinii lor sînt de semn contrar.

Pentru $n = 2$ orbitalul $2s$ este folosit de cel mult doi electroni cu spini antiparaleli iar cei trei orbitali $2p$ care corespund la $m = 0$, $m = 1$ și $m = -1$ pot primi cel mult 6 electroni, cîte doi cu spini antiparaleli pentru fiecare orbital. Însemnînd cu $\uparrow$ și $\downarrow$ electronii care au spin pozitiv și negativ, orbitalii $1s$ care conțin un singur electron pot fi diferențiați astfel

$$1s\,\boxed{\uparrow}\quad \text{și} \quad 1s\,\boxed{\downarrow}$$

Vom folosi această notație și pentru ceilalți orbitali.

În ce privește distribuția electronilor pe orbitalii echivalenți, aceștia tind să aibă spini paraleli, deci să nu se împerecheze pe același orbital; este regula lui Hund. De pildă azotul are trei electroni $2p$ cu spini paraleli simbolizați prin $2p\,\boxed{\uparrow|\uparrow|\uparrow}$, ceea ce permite trei legături de valență cu un alt atom de azot în molecula de azot N_2.

Pînă la neon, electronii se incorporează stratului L; neonul are configurația $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; stratul L este complet ocupat. Începînd cu Na, electronii se adaugă în mod asemănător stratului M pînă la argon, a cărui configurație electronică este (Ne) $3s^2\ 3p^6$. Deșii electronii $3d$ aparțin aceluiași strat M potasiul cu $Z = 19$ are electronul suplimentar pe orbitalul $4s$ al stratului N, configurația sa fiind (Ne) $3s^2\ 3p^2\ 3d^0\ 4s^1$; tot astfel configurația calciului este (Ne) $3s^2\ 3p^6\ 3d^0\ 4s^2$. Această aparentă anomalie decurge din faptul că orbitalii $3d$ au energia ceva mai ridicată decît $4s$ (pag. 94).

Abia de la scandiu, după ocuparea completă a orbitalului $4s$, electronul suplimentar care asigură neutralizarea sarcinii crescînde a nucleului se întegrează în orbitalii $3d$ ai stratului M pînă la atomul de cupru în care acest strat este complet ocupat:

$$\text{(Ne)}\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$$

Elementele cu orbitali inferiori neocupați sînt elemente de tranziție; ele se bucură de proprietăți remarcabile.

Cu cel de al patrulea gaz nobil, kryptonul, se ajunge la o altă configurație stabilă cu 8 electroni în învelișul N

$$\text{(Ne)}\ 2s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$$

În configurația Rb și Sr, pentru motivul arătat mai înainte, rămîn vacanți orbitalii $4d$ și $4f$ care încep să se ocupe abia la elementul $Z = 39$, Ytriu. Urmărind procesul de dezvoltare a configurațiilor se constată că la Pd orbitalii $4d$ sînt complet ocupați, integrarea avînd loc la elementele următoare în stratul O pînă la completarea orbitalilor $5d$ și $5f$ în gazul nobil xenon. Începînd cu ceșiu, orbitalii $5d$ și $5f$ rămîn neocupați pînă la lantan. În configurația acestuia (Xe) $6s^2\ 5d^1$ se observă că au rămas liberi orbitalii $4f$ și $5d$. Ocuparea succesivă a orbitalilor profunzi $4f$ și parțial $5d$ duce la construirea edificiilor electronice ale pămînturilor rare, elemente cu proprietăți foarte asemănătoare, datorită similitudinii orbitalilor externi.

Urmează lutețiul, cu orbitalii $4f$ complet ocupați, după care începe plasarea electronilor pe orbitalii $5d$ pînă la aur. Trecerea de la *Os* la Ir se realizează prin integrarea și a electronilor $6s$ pe orbitalii $5d$.

Hg are iarăși electroni pe orbitalii $6s$ iar de la Tl electronii se aliniază orbitalilor $6p$, seria încheindu-se cu ultimul gaz nobil radonul.

Lăsînd neocupați orbitalii $6d$ și $6f$, în structura elementelor următoare, franciul și radiul, electronii necesari neutralizării sarcinii nucleilor se afiliază orbitalilor $7s$.

Actiniul și thoriul beneficiază de 1 respectiv 2 electroni pe orbitalii $6d$, pentru ca de la protactiniu unul din electronii $6d$ și electronul suplimentar să se instaleze pe orbitalii profunzi $5f$ rămași liberi.

În tabelul 5 sînt redate configurațiile electronice ale tuturor elementelor. Aparentele neregularități în dezvoltarea structurii acestora sînt explicabile prin micile variații de energie ale orbitalilor acestor atomi, așa cum apar în fig. 81, pe baza datelor de spectroscopie. Astfel orbitalii $3d$ au energie cuprinsă între $4s$ și $4p$, iar orbitalii $4d$ între $5s$ și $5p$.

În desfășurarea structurii atomilor apar astfel 5 grupe de elemente de tranziție cu nivele profunde incomplet ocupate. Cea mai importantă în contextul expunerii de față este prima grupă, grupa fierului, care cuprinde elemente de o mare importanță geochimică și care intră în alcătuirea unor minerale deosebit de răspîndite, cărora le conferă proprietăți remarcabile.

Tabelul 5. **Configurația electronică a elementelor**

1	H	Hidrogen	$1s^1$
2	He	Heliu	$1s^2$ [He]
3	Li	Litiu	[He]$2s^1$
4	Be	Beriliu	$2s^2$
5	B	Bor	$2s^2 2p^1$
6	C	Carbon	$2s^2 2p^2$
7	N	Azot	$2s^2 2p^3$
8	O	Oxigen	$2s^2 2p^4$
9	F	Fluor	$2s^2 2p^5$
10	Ne	Neon	$2s^2 2p^6$ [Ne]
11	Na	Sodiu	[Ne]$3s^1$
12	Mg	Magneziu	$3s^2$
13	Al	Aluminiu	$3s^2 2p^1$
14	Si	Siliciu	$3s^2 2p^2$
15	P	Fosfor	$3s^2 3p^3$
16	S	Sulf	$3s^2 3p^4$
17	Cl	Clor	$3s^2 3p^5$
18	Ar	Argon	$3s^2 3p^6$ [Ar]
19	K	Potasiu	[Ar]$4s^1$
20	Ca	Calciu	$4s^2$
21	Sc	Scandiu	$3d^1\ 4s^2$
22	Ti	Titan	$3d^2\ 4s^2$
23	V	Vanadiu	$3d^3\ 4s^2$
24	Cr	Crom	$3d^5\ 4s^1$
25	Mn	Mangan	$3d^5\ 4s^2$
26	Fe	Fier	$3d^6\ 4s^2$
27	Co	Cobalt	$3d^7\ 4s^2$
28	Ni	Nichel	$3d^8\ 4s^2$
29	Cu	Cupru	$3d^{10}\ 4s^1$
30	Zn	Zinc	$3d^{10}\ 4s^2$
31	Ga	Galiu	$3d^{10}\ 4s^2 4p^1$
32	Ge	Germaniu	$3d^{10}\ 4s^2 4p^2$
33	As	Arsen	$3d^{10}\ 4s^2 4p^3$
34	Se	Seleniu	$3d^{10}\ 4s^2 4p^4$
35	Br	Brom	$3d^{10}\ 4s^2 4p^5$
36	Kr	Kripton	$3d^{10}\ 4s^2 4p^6$ [Kr]
37	Rb	Rubidiu	[Kr]$5s^1$
38	Sr	Stronțiu	$5s^2$
39	Y	Ytriu	$4d^1 5s^2$
40	Zr	Zirconiu	$4d^2 5s^2$
41	Nb	Niobiu	$4d^4 5s^1$
42	Mo	Molibden	$4d^5 5s^1$
43	Tc	Tehnețiu	$4d^5 5s^2$
44	Ru	Ruteniu	$4d^7 5s^1$
45	Rh	Rodiu	$4d^8 5s^1$
46	Pd	Paladiu	$4d^{10}$
47	Ag	Argint	$4d^{10} 5s^1$
48	Cd	Cadmiu	$4d^{10} 5s^2$
49	In	Indiu	$4d^{10} 5s^2 5p^1$
50	Sn	Staniu	$4d^{10} 5s^2 5p^2$
51	Sb	Stibiu	$4d^{10} 5s^2 5p^3$
52	Te	Telur	$4d^{10} 5s^2 5p^4$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

53	I	Iod	$4d^{10}5s^25p^5$
54	Xe	Xenon	$4d^{10}5s^25p^6$ [Xe]
55	Cs	Cesiu	[Xe]$6s^1$
56	Ba	Bariu	$6s^2$
57	La	Lantan	$5d^1\ 6s^2$
58	Ce	Ceriu	$4f^2\ 6s^2$
59	Pr	Praseodim	$4f^3\ 6s^2$
60	Nd	Neodim	$4f^4\ 6s^2$
61	Pm	Prometiu	$4f^5\ 6s^2$
62	Sm	Samariu	$4f^6\ 6s^2$
63	Eu	Europiu	$4f^7\ 6s^2$
64	Gd	Gadoliniu	$4f^75d^1\ 6s^2$
65	Tb	Terbiu	$4f^9\ 6s^2$
66	Dy	Disprosiu	$4f^{10}\ 6s^2$
67	Ho	Holmiu	$4f^{11}\ 6s^2$
68	Er	Erbiu	$4f^{12}\ 6s^2$
69	Tm	Tuliu	$4f^{13}\ 6s^2$
70	Yb	Iterbiu	$4f^{14}\ 6s^2$
71	Lu	Lutetiu	$4f^{14}5d^1\ 6s^2$
72	Hf	Hafniu	$4f^{14}5d^2\ 6s^2$
73	Ta	Tantal	$4f^{14}5d^3\ 6s^2$
74	W	Wolfram	$4f^{14}5d^4\ 6s^2$
75	Re	Reniu	$4f^{14}5d^5\ 6s^2$
76	Os	Osmiu	$4f^{14}5d^6\ 6s^2$
77	Ir	Iridiu	$4f^{14}5d^7\ 6s^2$
78	Pt	Platină	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^1$
79	Au	Aur	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^1$
80	Hg	Mercur	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^2$
81	Ta	Taliu	$4f^{14}5d^{10}\ 6p^16s^2$
82	Pb	Plumb	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^26p^2$
83	Bi	Bismut	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^26p^3$
84	Po	Poloniu	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^26p^4$
85	At	Astatiniu	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^26p^5$
86	Rn	Radon	$4f^{14}5d^{10}\ 6s^26p^6$ [Rn]
87	Fr	Franciu	[Rn]$7s^1$
88	Ra	Radiu	$7s^2$
89	Ac	Actiniu	$6d^1\ 7s^2$
90	Th	Toriu	$6d^2\ 7s^2$
91	Pa	Protactiniu	$5f^26d^1\ 7s^2$
92	U	Uraniu	$5f^36d^1\ 7s^2$

B. LEGĂTURILE INTERATOMICE ÎN CRISTALE

Asocierea atomilor în cristal se datorește forțelor ce acționează între aceștia. Natura legăturilor ce se stabilesc este manifestarea distribuției electronilor între componentele edificiului cristalin. Atomul izolat are configurația electronică descrisă în capitolul prece-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dent. În cristal însă comportarea unui electron nu depinde numai de cîmpul electric al nucleului și al întregului sau cortegiu de electroni, ci trebuie examinată în cîmpul periodic al tuturor atomilor. Forțele care mențin coeziunea cristalului sînt dependente de configurația electronică a acestuia. Electronii periferici, de valență, pot face legătura între atomi vecini, circulînd de la unul la altul pe orbitali comuni. O astfel de legătură, covalentă, poate fi extinsă la întregul cristal, atomii fiind legați prin electroni comuni la cîte doi atomi sau poate fi limitată la grupări discrete sau infinite, între care atracția se realizează pe alte căi. Aceste grupări pot fi individualități moleculare cu o compensare a sarcinilor electrice a componentelor sau pot fi ioni complecși discreți sau polimerizați în lanțuri, foi sau chiar edificii tridimensionale. Electronii aparțin la orbitali moleculari prin care se realizează legăturile interatomice ale acestor construcții atomice. În cazul grupărilor moleculare, deseori sarcinile electrice însumate, pozitive și negative, nu coincid; molecula devine un dipol electric iar legăturile intermoleculare sînt foarte slabe.

În numeroase cazuri schimbul electronilor între atomi este complet cu formare de particule încărcate pozitiv — cationi — și negativ — anioni. Legăturile între ioni sînt exclusiv electrostatice.

În mulți compuși cristalini sînt atît legături covalente cît și ionice. Grupările discrete cu legături covalente alcătuiesc ioni complecși, de exemplu SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}. Chiar în cazurile cele mai clare de cristale ionice sau covalente este posibil a se detecta și pune în evidență cantitativ participarea legăturilor ionice în structura cristalului. Cu alte cuvinte, reducînd realitatea la cîteva modele, acestea nu reprezintă o aproximație satisfăcătoare decît în unele cazuri.

Deosebit de acestea, se manifestă și legături avînd caracter metalic, evidențiat prin conductivitate electrică foarte pronunțată, datorită electronilor periferici care nu mai sînt legați specific de doi sau chiar mai mulți atomi ca în legătura covalentă; electronii circulă pe orbitali moleculari de la un atom la altul, fiind capabili să se deplaseze în întregul cristal; sînt delocalizați. La începutul secolului au fost asimilați, în ansamblu, unui gaz electronic, concepție care a dat cheia explicării unui mare număr de fenomene. Cu progresul cercetărilor, concepția electronilor liberi a fost înlocuită de concepția electronilor quasi-liberi, care stă la baza descrierii proprietăților substanțelor metalice. Electronii delocalizați nu pot avea orice valoare a energiei, ca în cazul particulelor unui gaz, ci valori care se înscriu în benzi de energie, adică sînt cuantificate.

În cele ce urmează vor fi examinate aspectele cele mai generale ale legăturilor ionice, covalente, van der Waals, de hidrogen și

metalice. Aceste legături exprimă importanța relativă a configurațiilor electronice care se realizează în cristale și de care depind proprietățile acestora. Atomii au încetat de a fi priviți ca entități rigide, ci ca structuri ce își ajustează dispoziția electronilor în funcție de ambianța de care sînt asociați. Se vor întîlni în expunerea de față multe exemple care să ilustreze această idee de bază. Configurația electronică a cristalului ușurează înțelegerea proprietăților sale și un progres substanțial al fizicii este legat de studiul relațiilor între structură și proprietăți; studiul cristalelor a îndrumat eforturile de a obține materiale cu proprietăți bine definite prin sintetizarea acelor categorii de substanțe avînd configurații structurale favorabile.

Și în domeniul mineralelor, clasificarea acestora, care este astăzi chimică-structurală, tinde să reunească minerale cu structuri și proprietăți similare. Față de situația actuală, cînd accentul cade pe structură și chimism, realizarea unei clasificări cristalo-chimice interesînd și natura legăturilor ar permite o grupare mai adecvată.

1. LEGĂTURI IONICE

În mod general, între particule încărcate cu sarcini pozitive și negative se stabilesc forțe de atracție care tind să apropie particulele; aceste forțe cresc cu micșorarea distanței între ele; dar la distanțe foarte mici se manifestă și forțe de repulsie care cresc foarte repede cu apropierea atomilor.

În diagrama din fig. 82 se arată dependența energiei potențiale a sistemului format din două particule de distanța între ele. Energia potențială datorită atracției este negativă, deoarece sistemul însuși realizează energia necesară apropierii; această energie variază cu puterea n a distanței r.

Forțele repulsive se manifestă numai la distanțe extrem de mici iar energia potențială corespunzătoare este pozitivă, deoarece pentru a domina aceste forțe se cheltuiește energie din afara sistemului.

Energia potențială a sistemului va fi deci

$$V = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} \tag{30}$$

în care α și β sînt constante; de regulă $n = 1$ iar $m \approx 9$. Derivata lui V este forța ce se exercită între particule, adică

$$F = -\frac{dV}{dr} = -\frac{n\alpha}{r^{n+1}} + \frac{m\beta}{r^{m+1}} \tag{31}$$

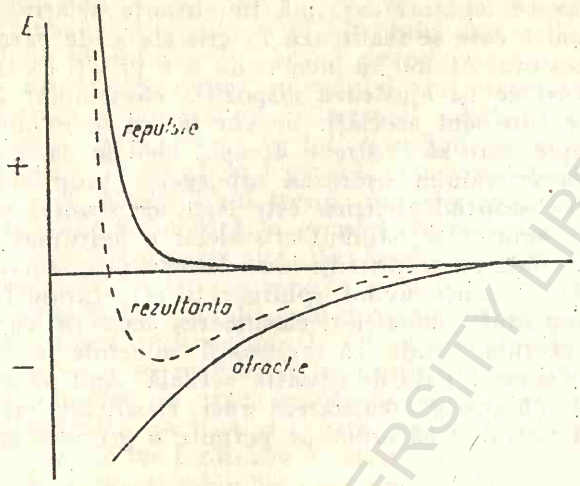


Fig. 82. Sistem de două particule; dependența energiei potențiale V de distanță.

iar în cazul $n = 1$, $m = 9$

$$F = -\frac{dV}{dr} = -\frac{\alpha}{r^2} + \frac{9\beta}{r^{10}} \tag{32}$$

Forța de atracție atinge valori însemnate abia la distanțe de ordinul a cîteva raze atomice. Dar forțele de repulsie crescînd foarte repede se stabilește o stare de echilibru la o distanță r_0 pentru care energia potențială a sistemului are o valoare minimă.

În cristalele ionice coeziunea este asigurată de forțele coulombiene dintre particule iar distanța de echilibru capătă o semnificație deosebită, fiind considerată suma razelor celor două particule privite ca sfere în contact unele cu altele.

În concepția cuantică a structurii atomilor, electronii nu se deplasează pe orbite definite. Densitatea de probabilitate a electronilor are valori apreciabile între anumite limite. Ne așteptăm, așadar, ca razele atomilor să nu poată fi determinate cu precizie și în plus să depindă de configurația structurală a cristalului, de deformările în cîmpul electric al atomilor învecinați.

După cum s-a menționat la început, forțele care acționează între componentele unui cristal sînt datorate în primul rînd distribuției electronilor între atomi. Este răspîndit transferul de electroni între atomi electropozitivi și electronegativi. În clorura de sodiu, de

pildă, atomii de sodiu au cedat cîte un electron care este reținut energic de atomii de clor; atomii sînt în stare ionică, fiecare cu individualitatea sa proprie, avînd cortegiul său de electroni. Ionii de sodiu și de clor au o configurație foarte stabilă, cu 8 electroni în stratul extern, configurație caracteristică gazelor nobile.

Între ionii cu sarcini electrice opuse, legătura este asigurată de forțe electrostatice. Aceste forțe au valoarea $F = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$, în care e_1 și e_2 reprezintă mărimile sarcinilor electrice iar r distanța între ele.

Datorită simetriei sferice a ionilor, aceștia au tendința de a se înconjura de cît mai mulți ioni cu sarcină opusă, rezultînd rețele cristaline ionice. Datorită legăturilor puternice care se stabilesc, cristalele ionice au greutate specifică ridicată și punct de topire înalt.

Raze ionice. Raza unui ion nu are o semnificație precisă datorită variației continue a densității electronice. Totuși, determinînd prin analiză roentgen structura unui compus ionic, de exemplu NaCl, este posibil să determinăm suma razelor ionilor Na^+ și Cl^- ce vin în contact, centrele inonilor și punctul de atingere fiind coliniare. Va fi suficient să cunoaștem raza unui singur ion pentru ca prin analize de structuri să determinăm, din aproape în aproape, razele tuturor ionilor. Pauling a considerat că ionii izoelectronici Na^+ și F^-, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, au razele modificate proporțional cu sarcina efectivă a nucleului, adică valoarea Z corectată cu efectul de ecranare a învelișurilor interne de electroni care este în acest caz 4,52; pentru acești ioni cu structură izoelectronică

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{F^-}} = \frac{9 - 4 \cdot 52}{11 - 4 \cdot 52}$$

Cunoscînd suma razelor din structura NaF se calculează

$$R_{Na^+} = 0{,}95\ \text{Å} \qquad R_{F^-} = 1{,}36\ \text{Å}$$

Valorile din tabelul 6 sînt valabile pentru configurația atomilor în fluorura de sodiu. Schimbînd ambianța structurală, ionii își modifică raza.

Razele au fost calculate considerînd ionii perfect sferici și admițînd aditivitatea razelor, ceea ce implică o oarecare aproximație.

Din examinarea tabelului se pot trage unele concluzii generale. Raza scade repede cu sarcina pozitivă a ionului

Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
0,95 Å	0,78 Å	0,57 Å

de unde importanța electronilor periferici pentru mărimea ionilor.

În raport cu raza atomului neutru, un ion pozitiv este mult mai mic prin pierderea electronilor periferici, iar un ion negativ este mult mai mare cîştigînd electroni periferici, aceia care aduc o contribuţie masivă la mărimea ionului

Na^+	F^-
Na^+ 0,95Å	F^- 1,36Å

Ionii pămînturilor rare au o rază din ce în ce mai mică cu creşterea numărului atomic Z, de la 1,18Å pentru Ce^{3+} la 0,93Å pentru Lu^{3+}. Este *contracţia lantanidelor*, efect al completării nivelului intern $3d$. Contracţia se păstrează în edificiile mai complicate, atingîndu-se diferenţe minimale ale ionilor elementelor din coloanele sistemului periodic, situate înainte şi după pămînturile rare:

Zr^{4+} 0,80 Å	Nb^{5+} 0,70 Å
Hf^{4+} 0,81 Å	Ta^{5+} 0,73 Å

Reţelele ionice sînt formate din cationi şi anioni de formă sferică şi mărimi diferite. Pentru a păstra electroneutralitatea, cristalele $A^{n+}X^{n-}$ sînt alcătuite din acelaşi număr de cationi şi anioni. Numărul ionilor A care vin în contact cu ionii X este în acest caz egal cu numărul ionilor X în jurul atomilor A. Este numărul de coordinare, egal pentru A şi pentru X. Presupunînd că ionul X este mai mare, numărul de coordinare al lui A va fi numărul maxim de ioni

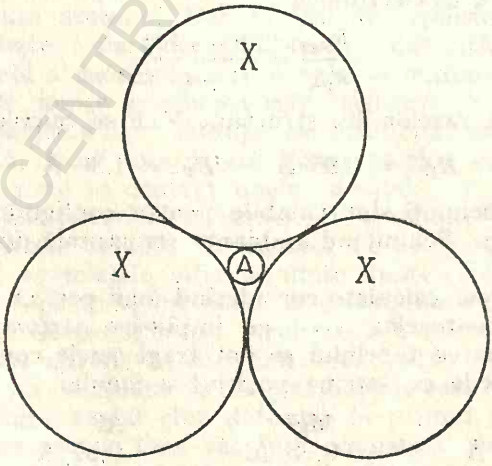


Fig. 83. Coordinare triunghiulară.

Tabelul 6. **Raze ionice în angstromi**

Elementul	Valenţă	Raza ionică
Aluminiu	3+	0,50
Argint	1+	1,26
Arsen	6+	0,47
	3+	0,69
Aur	1+	1,37
Azot	3—	1,71
Bariu	2+	1,35
Beriliu	2+	0,31
Bismut	5+	0,74
	3+	1,20
Bor	3+	0,20
Brom	1—	1,95
Cadmiu	2+	0,97
Calciu	2+	0,99
Ceriu	3+	1,11
	4+	1,01
Cesiu	1+	1,69
Clor	1—	1,81
Cobalt	2+	0,74
Crom	2+	0,84
	3+	0,69
	6+	0,52
Cupru	1+	0,96
Fluor	1—	1,36
Fier	2+	0,76
	3+	0,64
Galiu	3+	0,62
Germaniu	4+	0,53
Hidrogen	1—	2,08
Indiu	3+	0,81
Iod	1—	2,16
Lantan	3+	1,15
Litiu	1+	0,60
Magneziu	2+	0,65
Mangan	2+	0,80
	3+	0,66
	4+	0,54
Molibden	4+	0,67
	6+	0,62
Nichel	2+	0,72
Niobiu	5+	0,70
Oxigen	2—	1,40
Platină	2+	0,52
Potasiu	1+	1,33
Rubidiu	1+	1,48
Seleniu	2—	1,98
Siliciu	4+	0,41
Sodiu	1+	0,95
Stibiu	5+	0,62
	3+	0,90
Staniu	4+	0,71
	2+	1,12
Stronţiu	2+	1,13
Sulf	2—	1,84
Taliu	3+	0,95
	1+	1,40
Tantal	5+	0,73
Telur	2—	2,21
Titan	4+	0,68
	3+	0,76
	2+	0,90
Uraniu	4+	0,97
Vanadiu	4+	0,60
Wolfram	6+	0,67
Yttriu	3+	0,93
Zinc	2+	0,74
Zirconiu	4+	0,80

X care vin în contact cu A. Chiar dacă în jurul lui A se pot dispune în contact un număr mai mare de ioni X, aceasta configuraţie este irealizabilă. Aranjamentul celor doi ioni tinde să fie cît mai simetric şi de aceea este posibil să considerăm pentru compusul A^+X^- un aranjament al lui X în vîrfurile unui triunghi tetraedru, patrat, octaedru respectiv bipiramidă pătratică sau cub avînd în mijlocul său ionul A^-.

Numărul de coordinaţie depinde de raportul dintre mărimile razelor celor doi ioni. Să considerăm trei ioni X în contact cu A şi în contact între ei. În acest caz $r_A/r_X = 0{,}155$ (fig. 83). Sub această

limită configurația este instabilă; în acest caz se trece la o altă dispoziție cu ionul A în coordinație lineară între doi ioni X. La valoarea 0,225 a raportului R_A/R_X devine stabilă configurația tetraedrică, la 0,414 cea octaedrică iar la 0,732 cea cubică. Remarcăm și posibilitatea existenței configurației planare patratice în limitele de stabilitate a configurației octaedrice. Aceste considerații pur geometrice sînt firește numai o primă aproximație.

Pentru NaCl, $R_{Na^+}/R_{Cl^-} = 0{,}52$; coordinația este octaedrică cu $6Na^+$ în jurul ionilor de Cl^- și 6 Cl^- în jurul cationului. În acest caz simbolul coordinației este 6/6. Rețeaua este cubică cu fețe centrate; aceeași structură posedă NaF cu raportul razelor 0,698. Pentru CsCl, $R_A/R_X = 0{,}92$; fiecare ion este coordinat de 8 ioni de sarcină opusă. Simbolul coordinației este 8/8.

Clorura de potasiu se situează la limita critică a coordinației ocatedrice 0,734. Coordinația este 6/6 ca în cazul clorurii de sodiu, dar la presiune foarte ridicată cristalizează modificația cubică cu rețea cubică primitivă avînd coordinația 8/8, aceeași ca cea menționată pentru clorura de cesiu.

Pentru compușii AX_2, coordinația celor doi atomi este diferită. Pentru fluorină CaF_2, $R_{Ca^{2+}}/R_{F^-} = 0{,}723$; 6 ioni de F^- sînt dispuși în jurul ionilor de Ca și numai 4 ioni de Ca în jurul celor de F.

2. LEGĂTURI COVALENTE

Doi atomi avînd strate electronice incomplete pot schimba între ei electroni neîmperechiați dacă aceștia au spini antiparaleli iar orbitalii se suprapun parțial; se formează legături prin perechi de electroni comuni, denumite *legături covalente*. Termenul de schimb se referă la faptul că electronii sînt legați succesiv de unul sau altul dintre atomi.

Numărul de legături covalente ale unui atom depinde de numărul de electroni neîmperechiați disponibili. De fapt electronii de legătură se mișcă pe orbitali moleculari, găsindu-se succesiv în apropierea unuia sau celuilalt atom.

Să considerăm cazul simplu a doi atomi de hidrogen care se apropie; dacă spinii electronilor sînt antiparaleli, aceștia vor asigura legătura celor doi protoni ai moleculei formate; densitatea electronică este maximă în spațiul dintre protoni; orbitalul este în cazul acesta de legătură sau liant. Pentru doi atomi cu spini paraleli electronii nu se găsesc pe același orbital iar densitatea electronică în spațiul dintre protoni este neglijabilă.

Legătura covalentă presupune întrepătrunderea orbitalilor; în afară de orbitalii *s*, ceilalți au orientare spațială din care rezultă caracterul direcțional al legăturilor covalente. În cazul simplu al moleculei de clor, legătura covalentă se realizează prin electronii neîmperecheați ai orbitalilor $3p$ care se deplasează pe orbitali moleculari (fig. 84).

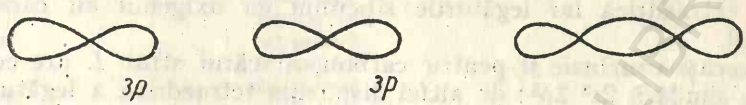


Fig. 84. Întrepătrunderea orbitalilor *p* ai atomilor de clor [10].

Sulful are patru electroni pe trei orbitali $3p$, doi fiind desperecheați, cu orbitali perpendiculari, orientați după două axe de coordonate. Fiecare atom se leagă de alți doi, legăturile fiind rectangulare; se formează molecule de sulf de formă inelară sau în lanțuri (fig. 85). Sulful plastic este constituit din polimeri catenari.

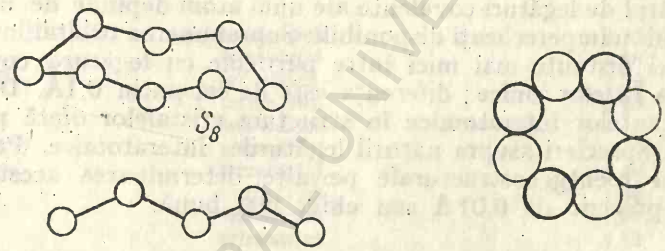


Fig. 85. Forma moleculei de sulf [33].

Avînd trei orbitali $3p$ cu electroni desperecheați, fosforul poate manifesta o polimerizare bidimensională, fiecare atom fiind înconjurat de alți trei atomi; este structura planară întîlnită la fosforul negru.

Este deosebit de important cazul siliciului, al cărui strat *N* are structura $3s^2\ 3p^2$ cu o pereche de electroni $3s$ și cu 2 electroni cu spini paraleli $3p$. Totuși siliciul nu este bivalent ci tetravalent, deoarece orbitalii $3s$ și $3p$ au energii foarte apropiate, ceea ce duce ușor la atomul excitat cu 4 electroni desperecheați cu spini paraleli pe orbitalii $3s$ și $3p$. Energia de excitare poate fi dată de energia de formare a celor patru legături covalente care vor fi astfel favorizate. Ia naștere o rețea cu legături covalente care poate fi interpretată ca un polimer tridimensional. Deoarece toate legăturile sînt covalente, topirea cristalului de siliciu are loc la temperatură ridicată

(1420°C) căci numai în condiţii de agitaţie termică extrem de intensă astfel de legături pot fi rupte.

În structura siliciului fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi dispuşi în vîrfurile unui tetraedru. Această orientare tetraedrică a legăturilor siliciului se observă şi în modificaţiile bioxidului de siliciu precum şi în silicaţi. Gruparea $(SiO_4)^{4-}$ are formă tetraedrică iar legăturile siliciului cu oxigenul au caracter covalent.

Aceeaşi concluzie şi pentru carbon, al cărui strat L are configuraţie similară $2s^2\ 2p^2$; de altfel dispoziţia tetraedrică a legăturilor se întîlneşte în mulţi compuşi ai carbonului precum şi în diamant.

Din dimensiunile reticulare se poate calcula şi în aceste cazuri raza covalentă, aceasta fiind distanţa atomilor în contact. Razele covalente diferă mult de cele ionice, de exemplu

Cl^-	1,81Å	Si^{4+}	0,41Å
Cl_{cov}	0,99Å	Si_{cov}	1,17Å

Numărul de legături covalente ale unui atom depinde de numărul de electroni neîmperecheaţi disponibili. Suprapunerea orbitalilor corespunde unei distanţe mai mici între particule cu legătură covalentă decît suma razelor ionice; diferenţa este de cel puţin 0,1Å. Determinarea distanţelor interatomice în structura cristalelor oferă posibilitatea unei aprecieri asupra naturii legăturilor interatomice. Progresul cercetărilor roentgenostructurale permite determinarea acestor distanţe cu precizie de 0,01 Å sau chiar mai bună.

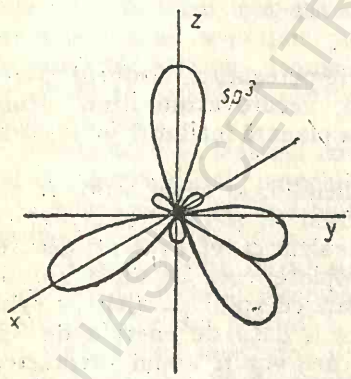


Fig. 86. Valenţele dirijate ale atomului de siliciu; hibrid sp^3 [17].

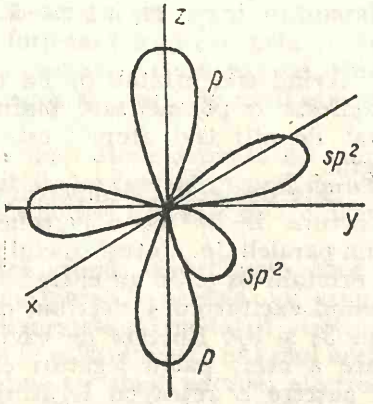


Fig. 87. Hibrid sp^2 [13].

Tabelul 7. **Raze covalente (configuraţii octaedrice sau tetraedrice)**

Elementul	Configuraţia	Raza elementului, în Å
Arsen	tetraedrică	1,18
Argint	tetraedrică	1,52
Aur	octaedrică	1,40
Azot	tetraedrică	0,70
Beriliu	tetraedrică	1,06
Bor	tetraedrică	0,88
Brom	tetraedrică	1,11
Cadmiu	tetraedrică	1,48
Carbon	tetraedrică	0,77
Clor	tetraedrică	0,99
Cobalt (II)	octaedrică	1,32
Cobalt (III)	octaedrică	1,22
Cupru	tetraedrică	1,35
Fier (II)	octaedrică	1,23
Fluor	tetraedrică	0,64
Fosfor	tetraedrică	1,10
Galiu	tetraedrică	1,26
Hidrogen		0,30
Iod	tetraedrică	1,28
Mercur	tetraedrică	1,48
Nichel (II)	octaedrică	1,39
Oxigen	tetraedrică	0,66
Seleniu	tetraedrică	1,14
Siliciu	tetraedrică	1,17
Staniu	tetraedrică	1,40
Stibiu	tetraedrică	1,36
Sulf	tetraedrică	1,04
Telur	tetraedrică	1,32
Titan (IV)	octaedrică	1,36
Zinc	tetraedrică	1,31

Spre deosebire de modelul ionic, care consideră atomii sferici şi ignoră structura lor internă, modelul covalent tratează forma atomilor ca dependentă de orbitalii electronilor suprapuşi.

Legăturile covalente ale siliciului şi carbonului sînt echivalente între ele din punct de vedere energetic. Totul se petrece ca o rearanjare a electronilor cu nivele de energie diferite pe patru orbitali echivalenţi, fenomen denumit *hibridizare*. Cei patru orbitali degeneraţi ai siliciului şi carbonului se dispun în spaţiu cu totul altfel decît orbitalii s şi p. Acest hibrid, avînd configuraţie tetraedrică, înlocuieşte orbitalii s şi p^3 şi de aceea a fost denumit hibrid sp^3.

Fenomenul de hibridizare este foarte răspîndit. Orbitalii s şi p pot fi înlocuiţi de un hibrid sp avînd configuraţie liniară, s şi p^2 de un hibrid planar sp^2 cu simetrie ternară care se observă, de exem-

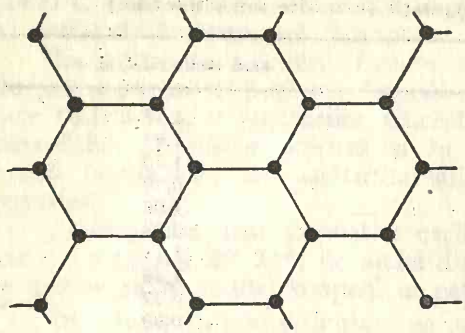


Fig. 88. Rețeaua *G* a grafitului.

plu în radicalul CO_3^{2-}. Orbitalii *d*, *s* și *p* sînt înlocuiți de hibridul planar dsp^2 de configurație patratică iar hibridul d^2sp^3 are configurație octaedrică.

Structura stratificată a grafitului se bazează pe hibrizii sp^2. În fiecare strat atomii de carbon sînt dispuși în rețea hexagonală simplă (rețea *G*) (fig. 88), fiecare atom fiind legat de trei vecini prin orbitali planari sp^2; orbitalii se întrepătrund formînd legături de tip σ (fig. 89). Aceste legături au simetrie axială a orbitalilor, lobii fiind dispuși în aceeași direcție. Orbitalii celor trei legături planare formează între ei unghiuri de 120°; cel de al treilea orbital *p* rămîne neschimbat după excitarea atomului și hibridizarea sp^2.

Acest orbital $2p$ are lobii perpendiculari pe planul orbitalilor hibridului (fig. 90). Orbitalii $2p$ ai atomilor învecinați se întrepătrund; asociația are de data aceasta simetrie binară. Norul electronic se extinde în acest caz între toți lobii situați de aceeași parte a stratului atomilor de carbon. Electronii pot folosi acești orbitali pentru

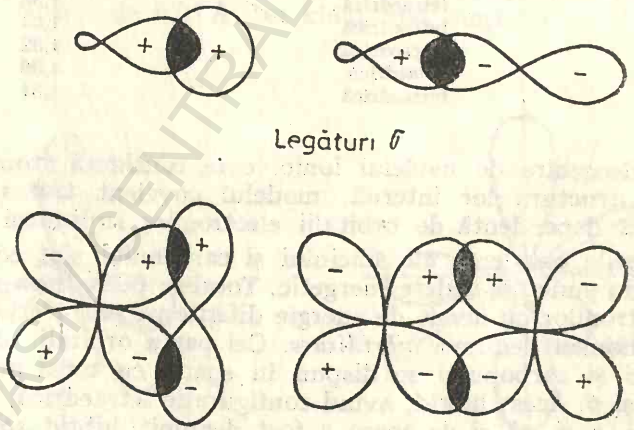


Fig. 89. Legăturile σ și π.

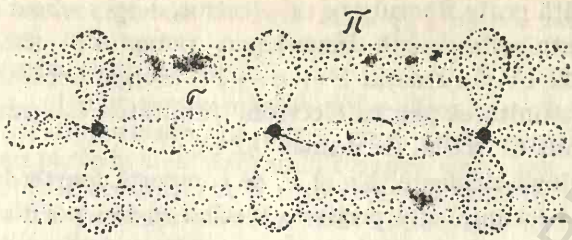


Fig. 90. Legăturile σ şi π în structura grafitului [13].

a se deplasa de la un atom la altul; adică sînt delocalizaţi. Legătura între atomii de carbon prin intermediul unor astfel de orbitali poartă denumirea de legătură π.

Configuraţia descrisă conferă grafitului conductibilitate electrică datorită uşurinţei cu care electronii se pot deplasa sub o diferenţă de potenţial aplicată cristalului. Dimpotrivă, legăturile atomilor de carbon în diamant sînt exclusiv de tip σ; diamantul nu conduce curentul electric; fiind un excelent izolator.

Orbitalii de tip σ şi π vădesc apartenenţa electronilor la doi sau mai mulţi atomi; sînt denumiţi *orbitali moleculari.*

Carbonul poate realiza mai multe stări hibride iar raza sa se modifică în fiecare stare; astfel $r = 0{,}777$Å pentru hibridul sp^3, 0,666Å pentru hibridul sp^2 şi numai 0,602Å pentru hibridul sp.

Un caz deosebit de covalenţă oferă compuşii complecşi, de exemplu $Co(NH_3)^6Cl_3$. Configuraţia atomului de azot $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ înlesneşte formarea legăturilor covalente cu hidrogenul în amoniac NH_3, prin folosirea orbitalilor $2p$. Atomului de azot îi rămîn disponibili doi electroni $2p$. Pe de altă parte ionul cobaltic are structura externă $3d^6$ fiind liberi 2 orbitali d, un orbital $4s$ şi 3 orbitali $4p$. Ionul de cobalt este înconjurat octaedric de 6 molecule de amoniac. Legăturile se realizează prin 12 electroni proveniţi de la moleculele de amoniac care vor folosi cei 6 orbitali disponibili ai ionului central de cobalt, cîte doi pentru fiecare orbital. Ionul central nu intervine cu electroni ci numai cu orbitalii săi disponibili, totalitatea electronilor provenind de la parteneri.

Electronegativitate. Energia necesară pentru a desprinde şi îndepărta electronii periferici este potenţialul lor de ionizare. Pentru electronul cel mai extern al sodiului energia de ionizare în procesul $Na \rightarrow Na^+ + e$ este de 5,14 eV. Pentru a desprinde însă cel de al doilea electron (din stratul L) energia necesară, adică potenţialul al doilea de ionizare este mult mai mare.

Pe de altă parte fluorul are un electron desperecheat $2p$ în stratul L, însă acesta este foarte bine legat, potențialul său de ionizare fiind de 17,42 eV. În reacția $F + e \rightarrow F^-$ energia necesară $-4{,}08$ eV este de fapt afinitatea pentru electron. Afinitatea este mult mai mică pentru atomul de sodiu, de numai 0,2 eV.

Aceste două elemente, Na și F, se comportă foarte diferit: sodiul pierde ușor electronul său periferic trecînd în ion pozitiv, iar fluorul captează cu ușurință un electron pentru a trece în ion negativ. Ionii Na^+ și F^- au aceeași configurație a cortegiului de electroni.

Tabelul 8. **Electronegativitatea elementelor**

Element	Electronegativitate	Elementul	Electronegativitate
H	2,1	Se	2,3
Li	1,0	Br	2,8
Be	1,5	Rb	0,8
B	2,0	Sr	1,0
C	2,5	Y	1,2
N	3,0	Zr	1,4
O	3,5	Nb	1,23
F	4,0	Mo	1,30
Na	0,9	Ag	1,8
Mg	1,2	Cd	1,5
Al	1,5	Sn	1,65
Si	1,8	Sb	1,8
P	2,1	Te	2,1
S	2,5	I	2,6
Cl	3,0	Cs	0,7
K	0,8	Ba	0,85
Ca	1,0	La	0,85
Sc	1,3	Ce	1,05
Ti	1,6	W	2,1
V	1,45	Ir	2,1
Cr	1,56	Pt	2,1
Mn	1,60	Au	2,3
Fe	1,65	Hg	1,8
Co	1,70	Ta	1,5
Ni	1,75	Pb	1,6
Cu	2,0	Bi	1,8
Zn	1,5	Th	1,1
As	2,0	U	1,3

Suma acestor două energii, potențialul de ionizare și afinitatea pentru electroni este o măsură a tendinței atomilor de a pierde sau capta electroni, definind electronegativitatea lor.

Metalele au energie de ionizare mică și afinitate redusă pentru electroni în timp ce nemetalele au energie de ionizare ridicată și afinitate mare pentru electroni.

Pauling a calculat aceste mărimi din a căror comparație se obțin unele concluzii importante. În cazul cînd electronegativitățile elementelor ce iau parte la alcătuirea unui compus sînt egale sau aproape egale, proprietățile acestora pot fi explicate prin stabilirea de legături covalente. Cu cît diferența electronegativităților este mai accentuată, legăturile sînt predominant ionice. În realitate legături pur ionice sau pur covalente sînt mai de grabă o excepție și frecvent legăturile au caracter mixt.

În limbajul mecanicii cuantice acest fapt se traduce prin relația

$$\psi_{sistem} = \psi_{ionic} + \lambda\psi_{covalent}$$

în care constanta λ indică gradul de participare a legăturii covalente. Folosind diferențele x_A și x_B ale electronegativităților, Pauling a trasat curba din care se obține participarea legăturii ionice în procente.

Alte cercetări au arătat că valorile obținute din această curbă exagerează participarea ionică în realizarea legăturii. Este însă de observat că folosind estimațiile asupra legăturilor dominante se pot folosi mai judicios listele de raze ionice sau covalente.

3. LEGĂTURI VAN DER WAALS

În rețelele formate din molecule cu sarcinile electrice compensate se întîmplă deseori ca centrul de greutate al sarcinilor pozitive și negative pe întreaga moleculă să nu coincidă. În astfel de cazuri moleculele se comportă ca dipoli electrici, caracterizați prin momente de dipol: sarcinile electrice înmulțite cu distanța între ele. Acești dipoli permanenți interacționează între ei conferind cristalului coeziune. Intensitatea redusă a acestei forțe dipol-dipol se manifestă în temperatura scăzută de topire a acestor substanțe, în raport cu aceea a substanțelor ionice sau covalente.

Dar astfel de forțe de natură electrostatică se observă și în absența unui dipol molecular permanent. Forțele își au sursa în mișcările electronilor, prin care se realizează oarecare densitate electronică în spațiul intermolecular. Efectul este aparent mai ales la substanțele cu molecule de dimensiuni mici în vertiginoasa schimbare a poziției electronilor, care determină o corelare a mișcării lor, cu efecte tranzitorii de dipol capabile să asigure totuși stabilitatea cristalului, de

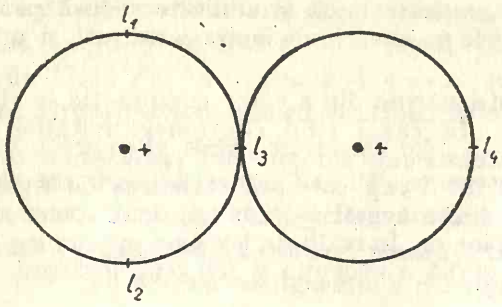


Fig. 91. Originea legăturilor van der Waals în molecula heliului [13].

regulă, însă, numai la temperaturi foarte joase. O astfel de situație oferă heliul care se solidifică la —272°C, abia un grad deasupra temperaturii zero absolut. Heliul este un gaz inert avînd configurația $1s^2$; energia de excitare pentru a se obține una sau alta din configurațiile $1s^1\ 2s^1$ respectiv $1s^1\ 2p^1$ cu un electron pe orbitalii $2s$ sau $2p$ este considerabilă și nu poate fi compensată prin energia de formare a legăturii covalente din molecula de heliu. Atomii de heliu sînt sferici și heliul cristalizează în rețea compactă. Dacă examinăm cei doi electroni pe orbitalul $1s$ configurația nu posedă simetrie sferică dar posedă o polaritate instantanee. Pentru un interval chiar foarte scurt se realizează o simetrie sferică statistică, datorită ansamblului pozițiilor succesive. Pentru doi atomi în contact, interacțiunea electronilor lasă pozițiile relative neschimbate prin sincronismul mișcărilor, avînd ca rezultat slabe forțe de atracție între atomi; sînt forțele van der Waals. Situații similare contribuie la accentuarea legăturilor ionice sau covalente prin atracții electrostatice suplimentare.

În unele cristale, forțele dipol-dipol sînt responsabile de legătur interatomice între grupări moleculare, ca de pildă în cristalele de sulf, iar forțe van der Waals între foițe cristaline saturate electric ca de exemplu în cristalele de talc sau pirofilit; distanța între stratele vecine este raza van der Waals a atomilor respectivi sensibil egală cu raza ionică a acestor elemente.

4. LEGĂTURI DE HIDROGEN

Prin dimensiunile sale reduse și configurația sa electronică simplă $1s^1$, atomul de hidrogen cîștigă o valoare deosebită în stabilirea unor legături interatomice.

Două cazuri merită a fi menționate. Primul, exemplificat prin ionul HF^{2-}, descrie legături între doi atomi de fluor prin protonul H^+. Acesta, foarte mic, se găsește aliniat între cei doi atomi de fluor și se află în coordinația liniară 2. Singurul electron al atomului de hidrogen are orbitalul $1s$ suprapus orbitalilor $2p$ ai atomilor de fluor învecinați. Electronul se mișcă deci pe un orbital molecular tricentric făcînd legătura între atomul de hidrogen și cei doi de fluor; este așa-numita legătură de hidrogen, destul de energică (25 eV). însă totuși incomparabil mai modestă decît legăturile ionice sau covalente (> 100 eV). Partenerii hidrogenului se găsesc la distanță mai mică de 2,5 Å.

Cel de al doilea caz, legătura de hidrogen propriu-zisă, este caracterizată prin energie mult mai mică iar distanțele partenerilor depășesc 2,5 Å. Un exemplu interesant în contextul expunerii este legătura realizată în cristalele de gheață. Gheața comună hexagonală are structură asemănătoare tridimitului (SiO_2). În această modificație, siliciul este înconjurat de 4 atomi de oxigen dispuși în colțurile unui tetraedru, configurație posibilă prin hibridizarea orbitalilor s și p. În cristalele de gheață configurația electronică a oxigenului $2s^2\ 2p^2$ se modifică prin hibridizare de tip sp^3 iar lobii orbitalilor au dispoziție tetraedrică. Doi dintre orbitalii $1s$ ai hidrogenului se suprapun cu orbitalii $1s$ ai hidrogenului, formîndu-se legături covalente. Ceilalți doi orbitali sînt ocupați de cîte un electron care va realiza o legătură mai slabă cu atomii de hidrogen mai putenic legați de atomii de oxigen învecinați. Fiecare moleculă de apă se găsește înconjurată de patru alte molecule, legătura făcîndu-se prin intermediul atomilor de hidrogen. Distanța O—O este 2,76 Å. Legăturile oxigenului cu hidrogenul sînt covalente în curpinsul moleculei și prin punți de hidrogen cu moleculele vecine (fig. 92).

Atomii de hidrogen nu se găsesc la jumătatea distanței între atomii de oxigen; doi sînt mai apropiați, ceilalți doi mai îndepărtați. Această asimetrie creează un moment electric dipolar (fig. 92). Legături similar intermoleculare se observă și în celelalte modificații ale gheței, înrudite structural cu cuarțul și cristobalitul.

Atomul de oxigen cu structura $2s^2\ 2p^4$ cu doi electroni desperecheați pe orbitalii $2p$ va reține energic un atom de hidrogen, formîndu-se ionul complex OH^-, hidroxilul. Acesta este foarte asemănător ionului de fluor $2s^2\ 2p^4$ avînd aceeași sarcină și configurație electronică apropiată. Ambii ioni se substituie reciproc în multe minerale. Hidroxilul intră, de exemplu, în alcătuirea hidroxizilor; una din legături este cu cationi, cealaltă, prin intermediul hidrogenului, cu alți hidroxizi.

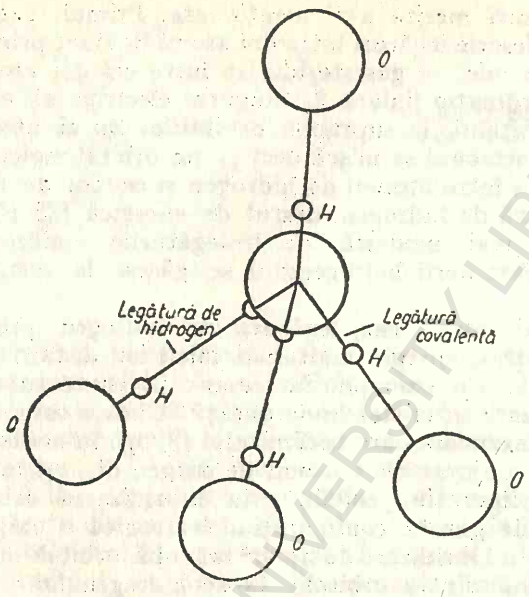


Fig. 92. Legăturile de hidrogen ale moleculelor de apă în structura cristalelor de gheaţă [13].

5. LEGĂTURA METALICĂ

Un tip diferit de legătură se întîlneşte la metale, caracterizate prin conductibilitate electrică şi termică ridicată, prin opacitate şi luciu specific, precum şi prin maleabilitate şi ductilitate.

Metalele adoptă în marea lor majoritate structură cubică şi hexagonală compactă ; unele au structură cubică centrală intern.

Proprietăţile lor derivă din delocalizarea electronilor periferici care pot migra de la un atom la altul prin întreg cristalul, stabilind legături metalice între atomii componenţi. Să considerăm cazul cristalelor de sodiu cu reţea cubică centrată intern : legăturile interatomice sînt datorite electronilor 3*s* pe orbitali sferici. Orbitalii se întrepătrund permiţînd astfel trecerea electronilor de la un atom la altul. *N* fiind numărul atomilor ce intră în alcătuirea cristalului, electronii vor ocupa *N* orbitali multicentrici din cei 2*N* orbitali disponibili. Datorită variaţiilor inerente de energie la trecerea de la un atom la altul energia electronilor nu va corespunde nivelului 3*s* ci va interesa

o bandă de energie cu un număr de N valori discrete, extrem de apropiate unele de altele.

Jumătate din numărul orbitalilor sînt deci liberi, şi anume aceia cu energie mai ridicată din banda de conducţie. Electronii pot trece cu uşurinţă, în aceste condiţii, de la un atom la altul pe orbitalii disponibili.

Într-un cristal izolator cu legături covalente, electronii sînt fixaţi pe orbitalii de legături; numărul de electroni fiind de două ori mai mare decît numărul legăturilor; nu există orbitali disponibili.

Forma perfect sferică a atomilor în metale înlesneşte organizarea lor reticulară compactă cu structuri foarte simetrice, cubice sau hexagonale.

C. IONI ÎN CÎMP CRISTALIN

În cristal ionii sînt supuşi acţiunii ionilor învecinaţi: *cîmpul cristalin*. Aceia cu nivele electronice parţial ocupate suferă o despicare a nivelelor de energie. Proprietăţile lor se modifică în funcţie de aranjamentul, numărul şi tipul ionilor înconjurători. Astfel cationii centrali se găsesc în poliedre de coordinare a căror vîrfuri sînt ocupate de liganzi, consideraţi în cele ce urmează ca ioni negativi. Aceste poliedre de coordinare pot fi regulate, cu forme de octaedru, cub, tetraedru, deseori distorsionate, alungite, turtite sau atingînd chiar simetrii inferioare.

Cîmpul electrostatic al liganzilor este cîmpul cristalin care acţionează asupra electronilor din nivelele parţial ocupate ale atomului central, determinînd ridicarea degenerării prin despicarea nivelelor de energie ale acestor electroni. Efectul, după cum se va vedea mai departe, depinde de simetria configuraţiei liganzilor, de fapt simetria punctuală a ionului central, mai departe de natura liganzilor şi de distanţele ligand—ion central. Pentru fiecare configuraţie a electronilor d, simetria liganzilor va determina modul de despicare a nivelelor de energie care în ionul liber sînt degenerate. În cazul suprapunerii orbitalilor ionului central şi liganzilor, sînt de considerat orbitali moleculari în locul orbitalilor specifici fiecărui ion.

Sînt cinci grupe de elemente cu nivele parțial ocupate:

grupa fierului	orbitali $3d$
grupa paladiului	orbitali $4d$
grupa platinei	orbitali $6d$
grupa lantanidelor	orbitali $5f$
grupa actinidelor	orbitali $6f$

Prin răspîndirea și importanța lor în alcătuirea mineralelor, elementele din grupa fierului vor fi examinate sub acest aspect în cele ce urmează, pentru a exemplifica conceptele de bază ale teoriei cîmpului cristalin.

Vom considera succesiv ionii elementelor de tranziție din grupa fierului în coordinare octaedrică, tetraedrică și cubică.

În coordinare octaedrică liganzii sînt localizați pe coordonatele carteziene. Energia tuturor orbitalilor ionilor centrali variază datorită interacțiunii cu orbitalii liganzilor. Însă această variație este diferențiată; doi orbitali $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} sînt dirijați după axele de coordonate și energia lor crește față de a orbitalilor d_{xy}, d_{xy}, d_{yz}, dirijați după diagonalele axelor, deoarece forța de respingere mai importantă de-a lungul axelor tinde să îndepărteze de nucleu electronii care folosesc acești orbitali.

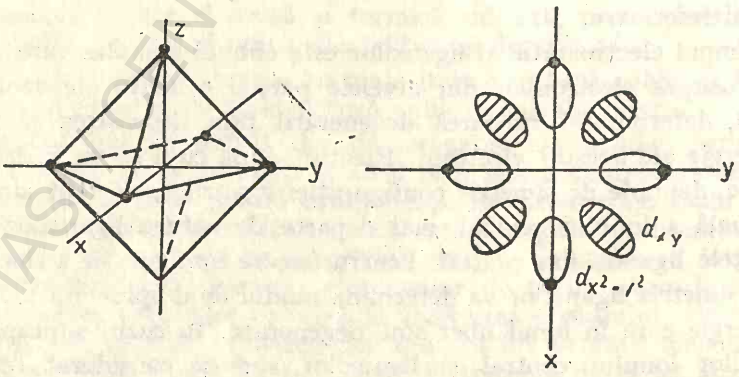


Fig. 93. Orbitalii $3d$ în coordinarea octaedrică [10].

În fig. 94 se arată creşterea energiei ionului în cîmpul cristalin în raport cu cea a ionului liber şi mai departe despicarea nivelelor de energie în două grupe e_g şi t_{2g}, dublu şi triplu degenerate*. Aceste grupe au o diferenţă de energie Δ_0, despicare proprie simetriei octaedrice a ionului central. În raport cu energia medie, energia orbitalilor e_g va fi mai mare cu $3/5\Delta_0$ iar cea a orbitalilor t_{2g} cu 2/5 mai mică. Fiecare electron care ocupă un orbital t_{2g} va stabiliza ionul de tranziţie cu $2/5\Delta_0$ iar fiecare electron e_g îl va destabiliza cu $3/5\,\Delta_0$. Suma acestora va fi energia de stabilizare a ionului respectiv în cîmp octaedric cu corecţie în unele cazuri.

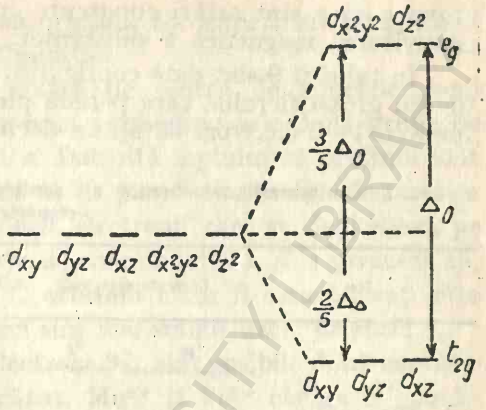


Fig. 94. Despicarea nivelelor de energie $3d$ în cîmp cristalin (coordinare octaedrică) [10].

Cum se distribuie electronii $3d$ ai elementelor din grupa fierului? În primul rînd trebuie să ocupe cît mai mulţi orbitali avînd spini paraleli (regula lui Hund); în al doilea rînd sînt favorizaţi orbitalii t_{2g} cu energie scăzută. Aceste tendinţe duc în unele cazuri la două configuraţii, cu spin ridicat şi cu spin scăzut. Deosebirea afectează distanţele

---

* Pentru stabilirea configuraţiei electronice în cîmpuri cu simetrii diferite, instrumentul de bază este teoria grupurilor. În acest context funcţiile de undă care redau şi proprietăţile de simetrie ale orbitalilor au primit transformate în tipuri de simetrie. Sînt folosite curent următoarele simboluri:

a — orbitali nedegeneraţi simetrici în raport cu axele principale de simetrie; rotaţia în jurul axelor de simetrie cu $2/n$ nu schimbă semnul funcţiei de undă;

b — orbitali nedegeneraţi, antisimetrici în raport cu axele principale de simetrie; semnul funcţiei de undă se schimbă prin rotaţie cu $2\pi/n$;

e — orbital dublu degenerat;

t — orbital triplu degenerat.

La acestea se adaugă subscriptele *g*, *u*, 1 şi 2, cu următoarele semnificaţii:

g — simetrie prin inversiune care nu modifică semnul funcţiei de undă în cuprinsul orbitalului;

u — antisimetrie, care schimbă semnul funcţiei de undă prin inversiune;

1 — plan de simetrie paralel cu axe de simetrie;

2 — plan de simetrie diagonal.

Suprascriptul 0, 1, 2, 3 se referă la multiplicitatea de spin.

Simbolurile similare *A*, *B*, *E* şi *T* se referă la sistemele plurielectronice.

atomice care sînt astăzi cunoscute cu mare precizie, precum și susceptivitatea magnetică a substanței.

În tabelul 9 sînt date configurațiile ionilor elementelor de tranziție din grupa fierului, care posedă pînă la 9 electroni pe orbitalii $3d$. Ionii cu 1—3 electroni $3d$ nu au decît o singură configurație posibilă,

Tabelul 9. **Configurațiile electronice ale ionilor metalelor de tranziție, în coordinare octaedrică**

$3d$	Ion	Stare de spin înalt					m ES	Stare de spin scăzut					m ES
		t_{2g}			e_g			t_{2g}			e_g		
1	Ti^{3+}	↑					$1\frac{2}{5}\Delta_0$	↑					$1\frac{2}{5}\Delta_0$
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑	↑				$2\frac{4}{5}\Delta_0$	↑	↑				$2\frac{4}{5}\Delta_0$
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	↑	↑	↑			$3\frac{6}{5}\Delta_0$	↑	↑	↑			$3\frac{6}{5}\Delta_0$
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		$4\frac{3}{5}\Delta_0$	↑	↓	↑	↑		$2\frac{8}{5}\Delta_0$
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	$5\frac{3}{6}\Delta_0$	↑	↓	↑	↓	↑	$1\frac{10}{5}\Delta_0$
6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{4+}	↑	↓	↑	↑	↑	$4\ 0\ \Delta_0$	↑	↓	↑	↓	↑ ↓	$0\frac{12}{5}\Delta_0$
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑	↓	↑	↓	↑	$3\frac{4}{5}\Delta_0$	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑	$1\frac{9}{5}\Delta_0$
8	Ni^{2+}	↑	↓	↑	↓	↑ ↓	$2\frac{6}{5}\Delta_0$	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑	$2\frac{6}{5}\Delta_0$
9	Cu^{2+}	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑	$1\frac{3}{5}\Delta_0$	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	$1\frac{3}{5}\Delta_0$

cu electroni $3d$ pe orbitalii t_{2g} cu energie scăzută. Pentru elemente cu 4—7 electroni sînt posibile două stări distincte. La Mn^{2+}, de exemplu, intrarea celui de al patrulea electron împerecheat, electron din orbitalii t_{2g}, necesită energie, contrabalansată de creșterea energiei de stabilizare ES prin trecerea de pe orbitalul e_g pe orbitalul t_{2g}

grupul t	grupul e	5 electroni impari, ES = 0
↑ ↑ ↑	↑ ↑	
↑ ↓ ↑ ↓ ↑		1 electroni impari ES $= \frac{10}{5}\Delta_0$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ionii cu d^8, d^9 și d^{10} electroni au orbitalii t_{2g} ocupați în întregime și nu posedă decît o singură configurație.

In coordinarea tetraedrică, lipsită de centru de simetrie, ionii negativi sînt așezați în vîrfurile unui tetraedru; cele două grupe de orbitali primesc simbolurile t_2 și e. Datorită faptului că orbitalii sînt mai apropiați de liganzi, găsindu-se în plane diagonale, electronii e vor avea energie mai scăzută decît electronii care se deplasează pe orbitalii t_2. Notînd cu Δ_t diferența de energie între t_2 și e urmează că, în raport cu starea neperturbată, orbitalii e vor fi caracterizați prin energie cu $3/5\ \Delta_t$ mai redusă, deci sînt mai stabili decît orbitalii t_2.

Pentru ioni cu 3, 4, 5 și 6 electroni $3d$, sînt posibile două configurații; cu spin înalt și cu spin scăzut. Mn^{2+} și Fe^{3+} cîștigă în coordinare teraedrică energie de stabilizare ridicată pentru starea de spin scăzut. (tabelul 10).

Tabelul 10. **Configurațiile electronice ale ionilor metalelor de tranziție în coordinare tetraedrică**

$3d$		Stare de spin înalt					m ES		Stare de spin scăzut					m ES	
		e		t_2					e		t_2				
1	Ti^{3+}	↑					$1\ \frac{3}{5}\ \Delta t$		↑					$1\ \frac{3}{5}\ \Delta t$	
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑	↑				$2\ \frac{6}{5}\ \Delta t$		↑	↑				$2\ \frac{6}{5}\ \Delta t$	
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	↑	↑	↑			$3\ \frac{4}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑			$1\ \frac{9}{5}\ \Delta t$	
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		$4\ \frac{2}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑	↓		$0\ \frac{12}{5}\ \Delta t$	
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	$5\ 0\ \Delta_0$		↑	↓	↑	↓	↑	$1\ \frac{10}{5}\ \Delta t$	
6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{4+}	↑	↓	↑	↑	↑	↑ $4\ \frac{3}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑	↓	↑	↑ $2\ \frac{8}{5}\ \Delta t$	
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑	↓	↑	↓	↑	↑ ↑ $3\ \frac{6}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑	↓	↑	↑ ↑ $3\ \frac{6}{5}\ \Delta t$	
8	Ni^{2+}	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑	↑ $2\ \frac{4}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑	↑ $2\ \frac{4}{5}\ \Delta t$	
9	Cu^{2+}	↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	$1\ \frac{2}{5}\ \Delta t$		↑	↓	↑	↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	$1\ \frac{2}{5}\ \Delta t$	

Δ depinde de modul de coordinare în felul următor

$$\Delta_o : \Delta_e : \Delta_t = 1 : \frac{8}{9} : \frac{4}{9}$$

Toate aceste relații sînt redate în figura 95.

Metalele de tranziție se găsesc rareori în configurații regulate. Se produce de obicei o distorsiune a rețelei în jurul ionului central astfel că degenerarea orbitalilor $3d$ este ridicată mai departe prin despicare; orbitalii ocupați tind să posede energie cît mai redusă, conferind structurii o mai mare stabilitate. Este *efectul Jahn-Teller*.

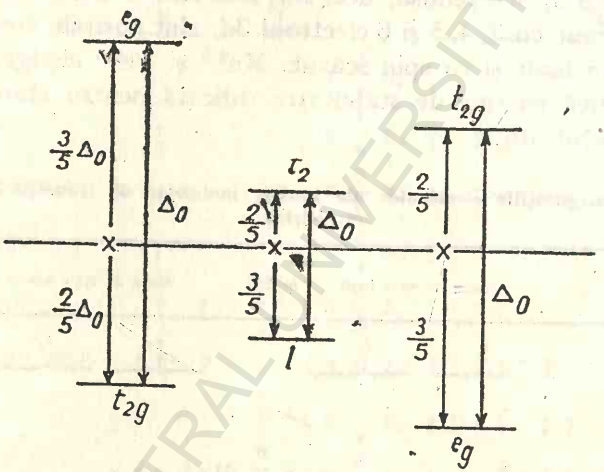


Fig. 95. Despicarea nivelelor de energie $3d$ în cîmp cristalin și comparativ în coordinare octaedrică, tetraedrică și cubică [10].

Ionul Mn^{3+} în coordinare octaedrică are configurația $(t_{2g})^3(e_g)^1$ și electronul al patrulea poate ocupa orbitalii $d_{x^2-y^2}$ sau d_{z^2}. Dacă rețeaua este deformată astfel ca ionii de oxigen să se apropie de-a lungul axei z și să se depărteze în direcția celorlalte două axe, atunci electronul e_g va prefera orbitalul $d_{x^2-y^2}$ pentru care respingerea este mai redusă. Orbitalul e_g se despică în două nivele energetice, cel mai stabil fiind $d_{x^2-y^2}$. În același mod se despică și orbitalii t_{2g}, d_{xy} și d_{yz} fiind mai stabili. Dimpotrivă, dacă configurația octaedrică trece în formă de bipiramidă alungită, orbitalii mai stabili vor fi d_{z^2}. În oricare din aceste aranjamente care se depărtează de cea octaedrică, ionul Mn^{3+} este mai stabil decît în coordinare octaedrică.

Efecte de stabilizare deosebit de importante au ionii Cr^{2+}, Mn^{3+} Cu^{2+} și Ni^{3+} în ambianță octaedrică distorsionuată, ceea ce duce pentru compușii ce conțin acești ioni la simetrii inferioare ale rețelelor.

Cu excepția Co^{3+} și Ni^{3+} toți ionii metalelor de tranziție în compuși oxigenați se găsesc în stare de spin înalt.

În coordinare tetraedrică ionii Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} se găsesc în configurații distorsionate.

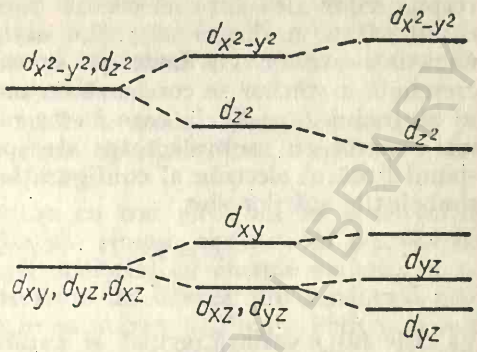


Fig. 96. Despicarea crescîndă a nivelelor de energie prin scăderea simetriei punctuale a poziției atomului de tranziție [10].

În fig. 96 se observă despicarea crescîndă a nivelelor de energie la trecerea de la simetria octaedrică la cea patratică și monoclinică precum și despicarea considerabilă în coordinare patratică planară.

În poliedrele de coordinare octaedrică deformate prin alungire sau turtire, energiile de stabilizare se accentuează în unele cazuri prin adăugarea energiilor de despicare α și δ a orbitalilor e_g și t_{2g}. Astfel ionul Cr^{2+} și Mn^{3+} au energia de stabilizare mărită $\frac{3}{5}\Delta_0 + \frac{1}{2}\alpha$ indiferent de aspectul deformării, iar ionul Fe^{2+} o energie mărită de la $\frac{2}{5}\Delta_0$ la $\frac{2}{5}\Delta_0 + \frac{1}{2}\delta$ pentru octaedru alungit și la $\frac{4}{5}\Delta_0 + \frac{2}{3}\delta$ pentru octaedru turtit. Ionii Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{3+}, Co^{3+} și Ni^{2+} au aceeași energie de stabilizare în toate cazurile.

Ionii metalelor de tranziție au preferință pentru structurile și pozițiile în care se poate realiza cea mai mare stabilitate a configurației electronice. Acest fapt explică tendința acestor ioni de a se acumula în anumite poziții, manifestînd ordonarea distribuției în cadrul structurii reticulare.

Printre ionii liberi cu 2—8 electroni $3d$, aceștia pot fi distribuiți în mai multe moduri pe orbitalii disponibili. Configurațiile ce rezultă sînt denumite stări spectroscopice și sînt caracterizate fiecare prin o anumită energie. Despicarea energiei orbitalilor are loc pe fundalul interacțiunii cu electronii asociați în ion, ceea ce face necesară examinarea problemei în condițiile sistemului plurielectronic, în care jocul

respingerilor de către electronii asociați poate determina o mare complexitate a diagramelor. La acestea se adaugă și interacțiunea nucleului atomic cu întreaga sa suită electronică. Complexitatea crescîndă a stărilor se corelează cu momentul orbital unghiular total al atomului $L = \Sigma l$, în care l este momentul unui singur electron și mai departe cu multiplicitatea de spin $r = 2\Sigma s + 1$, în care s este spinul fiecărui electron al configurației. În funcție de valoarea lui L simbolurile stărilor sînt

$L = 0$	S	$L = 2$	D	$L = 4$	G	$L = 6$	I
$L = 1$	P	$L = 3$	F	$L = 5$	H		

Valorile lui r variază regulat și anume $r = 1, 2, 3$ etc. în funcție de $S = 0, +, 1$ etc. adică de numărul electronilor desperecheați. Simbolul pentru un ion devine, de exemplu, ^3D, în care suprascriptul 3 corespunde multiplicității de spin.

Ionul liber are starea globală descrisă prin aceste simboluri. În cîmp cristalin acestea se modifică în stări după scheme notate A, B, E și T similare celor folosite pentru electronii individuali (de exemplu $t_{2g} + e_g$ pentru cei din nivelul $3d$). Aceste scheme sînt următoarele

S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} + E_g + T_{2g} + E_g$

Diferențele de energie între nivelele despicate sînt comparabile cu energiile fotonilor din domeniul vizibil și cele imediat învecinate; acestea pot fi deci absorbite de cristale provocînd excitarea liniilor de tranziție prin trecerea de la nivele cu energie scăzută pe nivele cu energie ridicată. Studiul spectrelor de absorbție este sursa informațiilor care permit elaborarea diagramelor nivelelor de energie.

Diferențele de energie între nivele depind atît de valența ionului și deci de configurația sa electronică, de starea sa de spin înalt sau scăzut cît și de particularitățile poziției sale în rețea, îndeosebi simetria punctuală a acesteia și distanțele față de atomii poliedrului de

coordinare. Schema se îmbogăţeşte în nivele de energie prin despicare succesivă pînă la ridicarea totală a degenerării electronilor $3d$, de asemenea prin intensitatea cîmpului cristalin electrostatic care modifică diferenţele de energie între nivele.

Numărul de stări variază mult cu configuraţia electronică; pe cînd ionul Ti^{3+} are o singură stare spectroscopică, ionul Fe^{2+} are nouă stări iar Fe^{3+} şasesprezece stări.

Să considerăm atomul de titan cu trei electroni $3d$ şi doi electroni $4s$. După ionizare posedă un singur electron $3d$ pe orbitali t_{2g} iar prin excitare acesta ocupă orbitalul cu energie superioară e_g. Pentru ionul de cupru cu 9 electroni $3d$, starea fundamentală este $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Prin excitare se ajunge la starea $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Pentru $n = 8$ starea fundamentală a ionului este T_{2g} în detaliu $(t_{2g})^5(e_g)^3$, iar cea excitată E_g adică $(t_{2g})^5(e_g)^3$. Tranziţiile sînt similare între ionii cu d^2 şi d^8, în general între d^{10-n} şi d^n.

Folosind simbolurile menţionate mai înainte pentru sisteme pluri-electronice în tabelul 11 sînt arătate stările spectroscopice pentru fiecare configuraţie d^n.

Tabelul 11. **Stările spectroscopice corespunzătoare configuraţiilor d^n**

Configuraţia	Ionul	Stările spectroscopice
d^1	Ti^{3+}	^2D
d^2	Cu^{2+}	
d^2	V^{3+}	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^8	Ni^{2+}	
d^3	Cr^{3+} Mn^{4+}	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2F$
d^7	Co^{2+} Ni	
d^4	Cr^{2+} Mn	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^6	Fe^{2+} Co	
d^5	Mn^{2+} Fe^{3+}	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S.$

Multiplicitatea de spin intervine pentru a mări corespunzător numărul nivelelor de energie, fiecare trecînd în funcţie de valoarea lui r în singleţi, dubleţi, tripleţi, cuarteţi, cvinteţi sau sexteţi. Pe de altă parte tranziţii nu sînt posibile decît între nivele ce corespund aceleiaşi multiplicităţi de spin.

Absorbţia radiaţiilor luminoase depinde de configuraţia electronică în direcţia de observare a fasciculului incident. Absorbţia şi deci cu-

loarea mineralului în lumină transmisă este controlată de diferențele între nivelele de energie ale ionilor, dar variază și cu direcția în care radiațiile luminoase traversează cristalul; în cristalele birefringente lumina este polarizată linear iar absorbția depinde de orientarea vectorului electric față de configurația electronică a ionilor: este fenomenul de *policroism*. Această situație invederează o nouă complicație privind simetria configurației electronice, deoarece vectorul electric al radiației va avea o mărime diferită după axele principale ale indicatricei. Un exemplu: culoarea piemontitului este datorită ionilor de mangan și variază după axele indicatricei, manifestînd absorbții la 4500, 5600 și 8300 Å. În rețea există trei poziții distincte de coordinare octaedrică, dar una singură puternic deformată, lipsită de centru de simetrie este preferată de ionii Mn^{3+}. Acești ioni au configurația $(t_{2g})^3(e_g)^1$ iar cea excitată $(t_{2g})^2(e_g)^2$. Dar octaedrul fiind deformat, nivelele fundamental și excitat se despică mai departe rezultînd noi tranziții posibile, specifice axelor α, β, γ, ceea ce explică policroismul piemontitului.

Influența simetriei punctuale este bine exemplificată de silicații feriferi, în care ionii Fe^{2+} ocupă poziții de coordinare variată

Tabelul 12. **Stările, în cîmp cristalin, a ionului Fe^{2+} în coordinare octaedrică**

Simetria cîmpului	Simbolul stărilor	Exemple
O_h	$T_{2g} + E_g$	piroxeni rombici, poziția M_1
D_{4h}*	$E_g + B_{2g} + A_{1g} + B_{1g}$	olivină, poziția M_1
D_{4h}**	$B_{2g} + E_g + B_{1g} + A_{1g}$	amfiboli, poziția M_3
C_{3v}	$A_1 + E + E$	olivină, poziția M_2
C_{2v}	$A_2 + B_1 + B_2 + A_1 + A_1$	cummingtonit, poziția M_4
C_2	$A + B + A + A + A$	piroxeni rombici, poziția M_2

* octaedru alungit; ** octaedru turtit

Nu toate combinațiile între două stări energetice sînt realizabile ca tranziții. Probabilitatea unora dintre ele este neglijabilă, ceea ce reliefează importanța regulilor de selecție care reduc drastic numărul tranzițiilor. O primă regulă interzice tranzițiile între nivele cu multiplicitate de spin diferită. O a doua specifică imposibilitatea tranzițiilor care ar avea ca urmare redistribuirea electronilor din același nivel cuantic, de exemplu d^n. S-ar părea că datorită acestei reguli de selecție întreaga gamă de tranziții observate prin despicarea

nivelelor de energie $3d$ nu ar fi posibilă. De fapt intensitatea absorbției este foarte redusă în aceste cazuri în raport cu tranzițiile între nivele diferite, de exemplu $3d$ sau $3d$ și $4s$. Regula exprimă numai probabilități reduse, care însă sînt influențate de mai mulți factori: absența centrilor de simetrie în poliedrul de coordinare, suprapunerea parțială, chiar redusă, a orbitalilor p și d, primii fiind folosiți ca etapă intermediară pentru realizarea tranzițiilor între orbitalii d; în sfîrșit tranzițiile între nivelele d sînt ușurate chiar în condițiile de simetrie centrică prin cuplarea vibronică, adică cuplarea funcțiilor de undă ale electronilor și ale vibrațiilor rețelei, producînd suprapunerea intermitentă a orbitalilor $3d$ și $4s$ ai cationilor, în care caz orbitalii $4p$ reprezintă drumul ocolit între orbitalii $3d$.

D. PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE SUBSTANȚELOR CRISTALIZATE

Într-un cristal cu N atomi identici, numărul de stări posibile pentru fiecare orbital este $2N$, deoarece fiecare poate fi folosit de 2 electroni cu spini antiparaleli. Însă nivelele de energie bine definite într-un atom liber sînt modificate prin apropierea atomilor la distanțele la care se găsesc în cristal. În locul sistemului de termeni sînt de luat în considerație intervale de energie cu valori discrete foarte puțin diferite între ele, formînd *benzi de energie*. Energia stărilor corespunzătoare celor N atomi se găsește într-o bandă de energie. În diagrama din fig. 97 se poate urmări energia electronilor unui anumit nivel în funcție de distanța între atomi; observăm că nivelele de energie sînt foarte nete la distanță; electronii interni își păstrează individualitatea și la distanțele interatomice. Pentru electronii de valență sau pentru orbitalii cu energie mai ridicată, intervalul de energie al electronilor poate deveni apreciabil; de raporturile dintre aceste intervale depind proprietățile electrice ale cristalelor. În diagramă se urmărește calitativ modificarea energiei corespunzătoare stărilor celor N orbitali cu apropierea atomilor la distanța de echilibru d_e (fig. 97). Modificarea ne duce la un model energetic în care aceste nivele sînt încadrate într-o bandă de energie. Sînt de luat în considerare trei situații distincte ale configurației benzilor de valență și a celor cu energie superioară.

● Diferența ntre energia electronilor din banda de valență și benzile cu energie superioară depășește 3,5 eV. Banda de valență este complet ocupată; electronii cu energie în partea inferioară a benzii nu

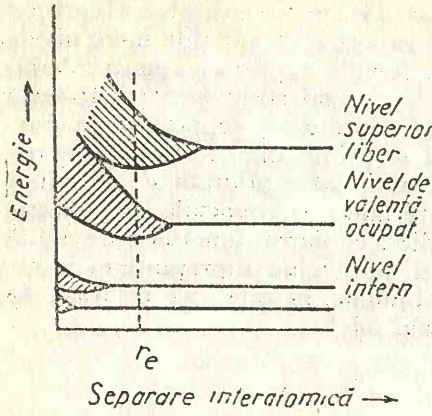


Fig. 97. Dispoziția benzilor de energie în izolatori [1].

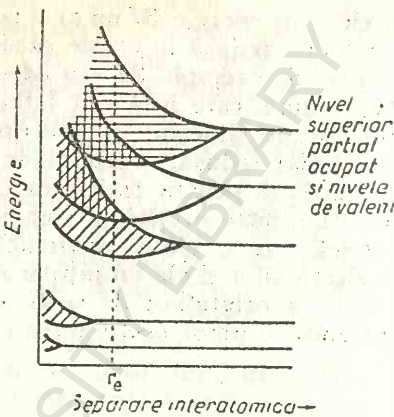


Fig. 98. Nivele de energie și benzi de energie, în conductori [1].

pot fi propulsați de agenți exteriori spre poziții cu stări de energie ma ridicată din banda de valență, deoarece toate pozițiile sînt ocupate Electronii cu energie care se apropie de limita superioară a benzii n pot cîștiga energie suficientă pentru a depăși intervalul de energie spr benzile superioare libere de electroni. Banda superioară rămîne î permanență liberă de electroni. Intervalul de energie care separ banda de valență ocupată complet de banda imediat superioară liber de electroni este interzis pentru toți electronii de valență. Număru electronilor în banda superioară este neglijabil; nu există practic î cristal electroni care să se poată desprinde de atomii respectivi ș deci lipsesc purtători de sarcină care să se poată deplasa în între cristalul. Din punct de vedere electric acesta este un izolator.

● Intervalul interzis este redus; prin interacțiuni cu fonon electronii pot cîștiga suplimentul de energie care să le permită saltu în banda superioară. Acest fenomen nu se poate realiza decît pentr electronii a căror energie se situează în partea terminală a benzii d valență. Cei cu energie mai mică nu pot fi excitați suficient deoarec toate nivelele intermediare sînt ocupate. Numai un număr redus d electroni vor popula banda superioară în care electronii se deplaseaz liber, desprinși de atomul originar și circulă din aproape în aproape î întreg cristalul. Banda superioară este astfel caracterizată ca band de conducție. Cristalele care se bucură de astfel de relații între ben zile de valență și de conducție prezintă proprietăți remarcabile: sîn semiconductori.

● Benzile de valență și de conducție se suprapun parțial; electronii pot trece cu ușurință din banda de valență în cea de conducție, care este astfel foarte populată cu electroni și asigură circulația curentului electric în sens invers deplasării electronilor. Este situația care caracterizează substanțele metalice, bune conducătoare de electricitate.

Dacă bariera de potențial este foarte îngustă, este posibil ca sub influența căldurii, unii dintre electroni să cîștige energia necesară pentru a trece direct în banda de conducție care este liberă. Aceste substanțe își datoresc calitatea de semiconductor structurii cristaline: sînt *semiconductori intrinseci*. Acestea nu se deosebesc de metale decît prin densitatea electronilor în banda de conducție. Conductibilitatea crește cu temperatura datorită excitării mai energice a electronilor, în timp ce la metale conductibilitatea scade cu temperatura prin împrăștierea electronilor în toate direcțiile.

Calitatea de semiconductor poate fi cîștigată prin impuritățile încorporate în cristal. Acești atomi străini, fie că se găsesc în poziții interstițiale, fie că înlocuiesc unele componente ale gazdei, au stări cuantice diferite de ale atomilor ce intră în alcătuirea rețelei. În măsura în care aceste elemente străine contribuie la popularea benzii de conducție, cristalul devine un *semiconductor extrinsec*. Elementele străine pot poseda exces sau deficit de electroni față de elementele rețelei, pot funcționa deci ca *donori* sau *acceptori* de electroni.

Dacă energia acestor electroni se găsește în interiorul benzii interzise, ei pot favoriza popularea cu electroni a benzii de conducție. Electronii donorilor, în stare apropiată de banda de conducție, pot realiza tranziția. În cazul acceptorilor, aceștia pot funcționa ca gazde temporare pentru electroni, care se transferă astfel în banda de conducție pe acest drum ocolit.

1. IZOLATORI

În cristalele cu proprietăți de izolatori, electronii sînt strîns legați de atomii de care aparțin. Efectul unui cîmp electric extern este crearea de dipoli locali prin deplasarea ușoară în sens contrar a sarcinilor electrice pozitive și negative (nuclei față de electroni, cationi față de anioni): este fenomenul de polarizare electrică. Dipolii sînt caracterizați prin momentele respective, mărimi vectoriale, produsele sarcinilor electrice de semn opus în distanța dintre ele. Media momentelor în unitatea de volum, raportată la intensitatea cîmpului

electric, definește polarizabilitatea atomilor. În aceste cazuri substanța este nepolară, lipsită de dipoli locali, iar polarizarea este independentă de temperatură.

Prin contrast, substanțele polare prezintă dipoli permanenți ca urmare a poziției ionilor în edificii lipsite de centru. Alinierea paralelă a dipolilor permanenți se manifestă în *polarizare spontană* ce poate fi mascată datorită structurii în domenii cu orientare diferită sau cu orientare antiparalelă a momentelor dipolilor. În cîmp electric are loc dezvoltarea domeniilor avînd polaritatea paralelă cîmpului și deci participarea dipolilor permanenți la polarizația totală a cristalului.

Momentul total de dipol pe unitatea de volum este densitatea de polarizare P. Aceasta depinde de polarizarea electronică α_e, datorită deplasării electronilor față de nucleul atomic, de polarizarea ionică α_i asociată deplasării ionilor pozitivi și negativi unii față de alții și de polarizarea α_d datorită momentelor permanente de dipol în cazul izolatorilor polari. Notînd cu N_e, N_i și N_d numărul de atomi în unitatea de volum care manifestă polarizare electronică, ionică și moment permanent, suma $N_e\alpha_e + N_i\alpha_i + N_d\alpha_d$ va fi o măsură a lui P.

Proprietățile de polarizare sînt legate de o proprietate importantă a dielectricilor: permitivitatea ε. Aceasta exprimă creșterea capacității unui condensator (folosind unități electrostatice în sistemul c.g.s.) prin introducerea între plăcile sale a dielectricului, adică raportul între capacitatea condensatorului format din două plăci metalice așezate în spațiu vid și capacitatea sa obținută prin introducerea dielectricului. Permitivitatea măsoară polarizația dielectricului:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} = \frac{4\pi}{3}(N_e\alpha_e + N_i\alpha_i + N_d\alpha_d)$$

Piezoelectricitate. Aplicarea unui stress în anumite direcțiuni ale cristalelor lipsite de centru de simetrie determină formarea de dipoli: este *efectul piezoelectric.* Supunerea unei astfel de substanțe acțiunii unui cîmp electric este însoțită de deplasări atomice, care se integrează într-o deformare mecanică: *efectul piezoelectric invers* (fig. 99). Cuarțul și turmalina sînt exemplele cele mai cunoscute. În cristalele de cuarț stressul aplicat în direcția axelor ternare și în direcții ce bisectează axele de simetrie binare nu produc polarizare pe fețele unei lame tăiată în cristal; efectul piezoelectric are loc numai prin presarea sau tracțiunea unei plăci tăiată perpendicular pe direcția unei axe binare; în aceste condiții pe fețele plăcii se manifestă sarcini electrice de semn opus.

Feroelectricitate. Substanțele polare pot manifesta polarizare spontană, mascată însă de structura în domenii. În cîmp electric domeniile

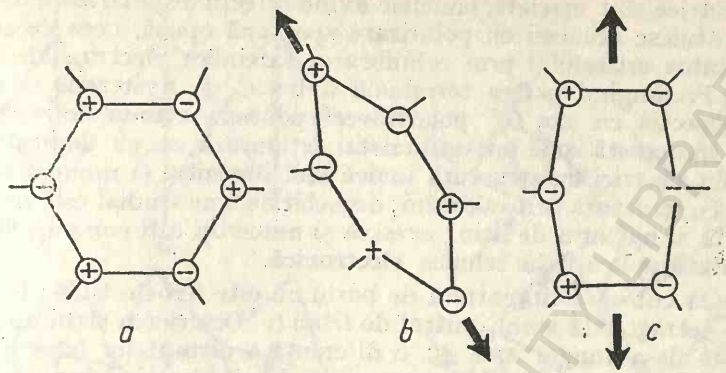


Fig. 99. Crearea de dipoli electrici prin tensiune (efectul piezoelectric se manifestă numai în unele direcții):
a — dispunerea sarcinilor electrice în rețea; *b* — crearea dipolului electric prin tensiune de-a lungul direcției diagonale; *c* — tensiunea după direcții perpendiculare pe latura celulei nu produce dipol.

cu orientare favorabilă a momentului electric se dezvoltă, atingîndu-se valoarea maximă a polarizării în stadiul formării unui singur domeniu. Scăderea treptată a cîmpului determină reducerea continuă a polarizației, care păstrează totuși o valoare importantă odată cu anularea cîmpului electric; inversînd cîmpul electric, polarizația scade în continuare și dispariția sa corespunde unei valori E_c a cîmpului — forța coercitivă (fig. 100). Această proprietate hysterezică cu inversiunea polarității caracterizează substanțele feroelectrice. Efectul este similar feromagnetismului. Prin încălzire proprietatea se pierde la temperatura de tranziție, denumită *temperatura Curie*, substanța devenind paraelectrică. Permitivitatea acestor substanțe variază cu temperatura și acuză creșteri mari în jurul temperaturii Curie T_c după cum rezultă din relația

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c}$$

în care C este constanta Curie. Sub temperatura de tranziție cristalele

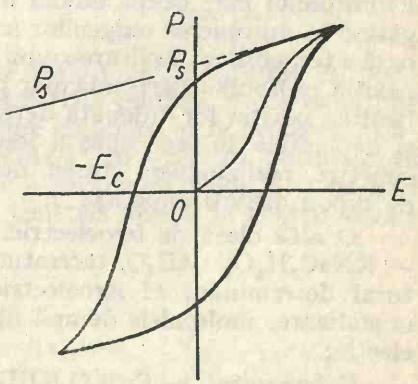


Fig. 100. Reducerea polarizației cu scăderea cîmpului electric în cazul substanțelor feroelectrice.

feroelectrice sînt maclate, lamelele avînd direcţii de polarizare diferite; ele alcătuiesc domenii cu polarizare spontană opusă, ceea ce asigură stabilitatea cristalului prin echilibrarea sarcinilor electrice ale domeniilor. Prelungind partea terminală a buclei de hysteresis se obţine la intersecţia cu axa *OP* polarizarea spontană a unui domeniu, deoarece în această zonă întregul cristal acţionează ca un domeniu.

Feroelectrici cu structură ionică sînt ilmenitul şi numeroase substanţe cu structura perovskitului; deosebit de bine studiat este titanatul de bariu şi niobatul de litiu; acestea şi numeroşi alţi compuşi similari au variate aplicaţii în tehnica electronică.

Faza cubică a titanatului de bariu nu este feroelectrică; în modificaţia tetragonală ionul central de titan (v. Descrierea structurii) este deplasat de-a lungul axei 4; o diferenţă a distanţelor între ionii de titan şi oxigen antrenînd formarea de dipoli electrici dispuşi paralel cu axa 4. Poliedrele de coordinare ale titanului în modificaţia rombică sînt rotite alternativ în ambele sensuri în jurul axelor binare (fig. 101) pentru a acomoda cît mai favorabil ionii de bariu în spaţiul disponibil între ionii de oxigen, creîndu-se dipoli îndreptaţi după diagonala ce uneşte muchile *a* ale celulei.

O altă clasă de feroelectrici este exemplificată de fosfatul monopotasic — KH_2PO_4. Acesta cristalizează cu structura zirconului; Ionii PO_4^{3-} sînt legaţi prin ioni de potasiu şi hidrogen. La temperatura ordinară protonii sînt distribuiţi statistic între două poziţii situate la distanţă de 0,4 Å faţă de oxigenii celor două grupări PO_4 învecinate (fig. 102). Sub temperatura Curie are loc un proces de ordonare a protonilor care ocupă numai una din cele două poziţii şi anume se găsesc în apropierea oxigenilor situaţi pe muchea de la partea inferioară a teraedrilor. Aplicarea unui cîmp electric în direcţia axei schimbă poziţia protonilor perpendicular pe axa de simetrie şi deci fără semnificaţie; poziţia lor ordonată determină însă jocul forţelor coulombiene şi deplasarea în sens opus a ionilor PO_4^{3-} şi K^+ pe direcţia axei de simetrie, realizîndu-se starea de polarizare spontană prin formarea de dipoli dirijaţi după axa *z*.

O altă clasă de feroelectrici este ilustrată de sarea Seignette — — $KNaC_4H_6O_6 \cdot 4H_2O$, tartratul de sodiu şi potasiu; factorul structural determinant al feroelectricităţii acestor compuşi este apa de cristalizare, moleculele de apă fiind un dipol uşor de orientat în cîmp electric.

Colemanitul — $CaB_3O_4(OH)_3\ H_2O$ posedă simetria $2/m$ şi se transformă sub 0°C în modificaţia acentrică cu simetria 2 care este polarizată spontan în direcţia axei binare. Stabilitatea este asigurată de formarea domeniilor cu sens opus al polarizării. Cîmpul necesar

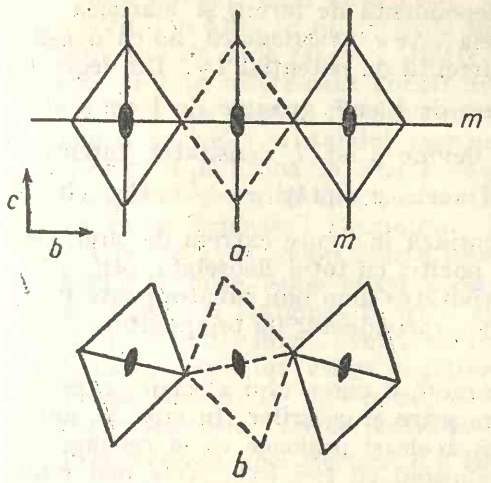


Fig. 101. Deformarea poliedrelor de coordinare a atomilor de titan în modificația rombică a $BaTiO_3$ prin rotirea lor alternativă în jurul axelor binare (*b*) în raport cu configurația acestora în modificația cubică (*a*) [34].

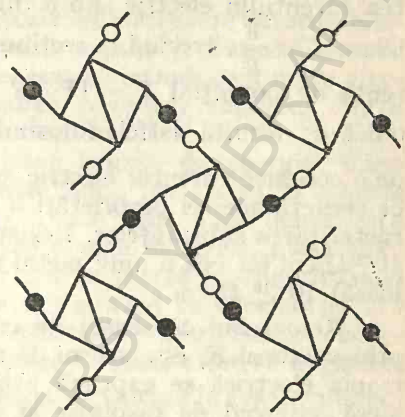


Fig. 102. Pozițiile protonilor în structura compusului KH_2PO_4. La temperatura ordinară protonii ocupă statistic una sau alta din cele două poziții figurate; sub temperatura Curie ocupă numai una din ele. În raport cu tetraedrul PO_4 protonii sînt mai apropiați de colțurile situate la partea superioară și mai depărtați de colțurile părții inferioare a tetraedrilor [34].

pentru orientarea domeniilor este de 2000 V/cm. Domeniile cu polarizare opusă sînt enantiomorfe. Simetria centrică a colemanitului nepolar este datorită stării de dezordine dinamică între protonii moleculelor de apă și ai oxidrililor învecinați; cu scăderea temperaturii are loc tranziția la o stare de ordine a protonilor însoțită și de mici deplasări ale celorlalți atomi, creînd simetria lipsită de centru, caracteristică fazei polare feroelectrice.

2. CONDUCTORI

De existența electronilor delocalizați și a golurilor sînt intim legate rezistivitatea, respectiv conductivitatea mineralelor. *Rezistivitatea* este rezistența opusă de o substanță cu secțiunea de 1 cm^2

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și grosimea de 1 cm, fiind independentă de forma și mărimea probelor. Valoarea reciprocă acesteia este *conductivitatea*, adică densitatea curentului electric sub o diferență de potențial 1V. Din legea lui Ohm, $I = \frac{E}{R}$, trecînd la secțiunea de 1 cm², grosime de 1 cm și diferență de potențial $E = 1V$, R devine ρ iar I densitatea curentului adică σ; rezultă astfel, folosind aceleași unități $\sigma = \frac{1}{\rho}$. Capacitatea de a conduce curentul electric variază în limite extrem de largi, ceea ce conferă acestei proprietăți o poziție cu totul deosebită pentru caracterizarea substanțelor. Rezistivitatea unui bun izolator poate atinge 10^{22} Ω/cm iar cea a unui metal supraconductor (la temperatură foarte joasă) 10^{-10} Ω/cm.

Remarcăm că sensul de curgere a curentului electric, exprimat prin vectorul E, este sensul de mișcare al golurilor. În cristale, anizotropia electrică se exprimă prin aceleași mijloace ca și refringența: sferă, elipsoid de revoluție și elipsoid cu trei axe. Cele mai multe minerale au o anizotropie abia marcată; cele cu structură stratificată arată uneori diferențe foarte mari de-a lungul suprafeței de stratificație și în direcție normală.

Într-un cristal cu electroni delocalizați nu se manifestă un curent electric spontan, deoarece mișcarea unui electron într-o direcție este compensată de mișcarea unui alt electron în sens contrar. Aplicînd însă o diferență de potențial din exterior, electronii au tendința de a se mișca în sens opus cîmpului, tendință frînată însă de coliziunile dintre electroni și de defectele cristalului. Timpul mediu între două ciocniri este *timpul de relaxare* ($\approx 10^{-13}$ sec) iar distanța medie parcursă în aceste condiții este *lungimea medie de drum*. Astfel de procese nu pot fi discutate fără a lua în considerație condițiile mișcării electronilor și golurilor în cristal; este deci util de a introduce noțiunile de *mobilitate* a purtătorilor de sarcină, electroni și goluri, precum și aceea a *masei efective* a acestora.

Mobilitatea este iuțeala de antrenare a purtătorilor de sarcină sub acțiunea cîmpului electric de 1V. Remarcăm că nu este vorba de viteza electronilor pe orbitali, ci de iuțeala mult mai mică a electronilor delocalizați, antrenați în cîmpul aplicat. Conductivitatea datorită electronilor și golurilor electronice este aditivă, $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$, în care n și p reprezintă numărul purtătorilor de sarcină, negativi și pozitivi, e sarcina electrică a acestora iar μ_n și μ_p mobilitățile respective.

O altă caracteristică este *masa efectivă*, în contrast cu masa electronului liber, $m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g. În cristale, electronii se mișcă

pe orbitali asociați unui nucleu sau pe orbitali moleculari, sărind de pe un orbital pe altul în care iuțeala medie este diferită. Ținînd seama că masa este de fapt raportul dintre forța aplicată și accelerație, că în cazul de față interesează numai iuțeala de antrenare datorită cîmpului extern, de faptul că electronii sînt supuși și cîmpului electric periodic al nucleelor cristalului, este necesar să introducem masa efectivă pentru a exprima în aceste condiții complexe raportul dintre cîmpul aplicat și accelerația electronilor antrenați.

În cazul deplasării electronilor între benzile de energie, masa efectivă poate avea valori foarte diferite după poziția sa în benzile de energie permise. Masa efectivă este foarte mare dacă banda este foarte îngustă ; la marginea benzilor spre o zonă interzisă, masa efectivă poate fi foarte mică. Pentru un orbital la partea superioară a unei benzi, masa poate lua valori negative semnificînd că accelerația are loc în sens contrar. De fapt în ceste constatări își are rădăcina conceptul de *gol electronic*, care ar reprezenta aceste mase efective negative.

Prin trecerea unei electron din banda de valență în cea de conducție a unui semiconductor, datorită fluctuațiilor de energie, ia naștere o pereche, electron și gol electronic. Întrucît și reacția inversă are loc, se stabilește, la o anumită temperatură, un echilibru între electroni și goluri electronice.

Echilibrul electron—gol este perturbat de prezența defectelor cristalului : vacanțe ionice, substituția componentelor prin ioni cu sarcină diferită, mai rar ioni interstițiali. Aceste defecte modifică starea electrică prin sarcinile lor, acționînd fie ca donori, capabili să anihileze golurile electronice, fie ca acceptori care rețin electronii delocalizați. Donorii reprezintă astfel defecte cu sarcină electrică pozitivă iar acceptorii posedă sarcină electrică negativă. Cristalul fiind electric neutru, sarcinile globale ale electronilor de conducție și a defectelor negative egalizează concentrația golurilor electronice și a defectelor pozitive.

Și deviația de la compoziția stoechiometrică, întîlnită la sulfuri și oxizi, afectează echilibrul căci un deficit de metal, ca în pirotină sau covelină, acționează ca acceptor ; același efect are înlocuirea S cu As.

Se pot realiza și asociații de defecte ; de pildă, un gol și un electron cu energie mai ridicată formează un exciton. Un donor Bi și un acceptor Ag se pot asocia în galenă formînd un defect neutru. Un donor, vacanță de S și un acceptor se pot asocia de pildă în sfalerit pentru a da un donor cu o singură sarcină. Este posibilă și asocierea defectelor electronice cu defecte atomice.

3. BENZI DE ENERGIE

Cum se comportă electronii delocalizați în rețeaua cristalină? Ce energie pot avea?

Electronii nu pot părăsi cristalul deoarece energia lor nu le permite să depășească bariera de potențial care străjuiește conturul cristalului. Să urmărim, plecînd de la o imagine deosebit de simplă, situația unui electron capabil să migreze în întreg cristalul prin intermediul orbitalilor posibili ai elementelor constitutive. Cazul simplu care prefigurează situația reală complexă este un cristal unidimensional de lungime L în care potențialul este peste tot 0 și care este mărginit de o barieră de potențial V_0. În interiorul cristalului $V = 0$, iar ecuația lui Schrödinger care descrie starea electronului devine

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \cdot \psi = 0 \tag{33}$$

unde m este masa, E energia sa totală iar h constanta lui Planck. Soluția ecuației are forma

$$\psi = C_1 \sin 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} x + C_2 \cos 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} x \tag{34}$$

Folosind condițiile la limită se deduce

$$\psi = C_2 \text{ pentru } x = 0 \text{ și}$$

$$\psi = 0 = C_1 \sin 2\pi \frac{\sqrt{2m^2}}{h} L \text{ pentru } x = L$$

Din ultima ecuație decurge

$$2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{h} \cdot L = n\pi \text{ cu } n = 1, 2, \text{ etc.}$$

Explicitînd valoarea lui E_n

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot n^2 \tag{35}$$

Energia electronului este deci cuantificată; E_1 corespunde stării fundamentale, iar celelalte valori E_n sînt stări excitate. Diferențele de energie dintre stări descresc cu cît crește mărimea L a cristalului.

În afara cristalului energia potențială este ridicată iar ecuația are forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m(V_0 - E)}{h^2}\psi = 0 \qquad (36)$$

Pentru $V_0 > E$ soluția acesteia este

$$\psi = C_3 e^{\frac{2\pi\sqrt{2m(V_0-E)}}{h}x} + C_4 e^{\frac{-2\pi\sqrt{2m(V_0-E)}}{h}x}$$

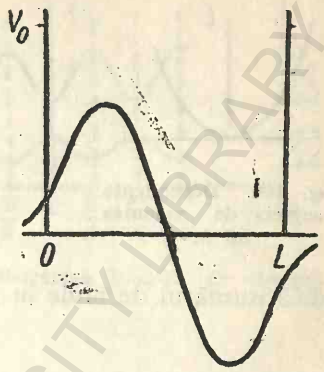


Fig. 103. Efectul tunel [1].

Deoarece probabilitatea de a găsi electronul în afara cristalului (proporțională cu $|\psi|^2$) ar crește în acest caz cu distanța de la cristal, ceea ce este evident imposibil. $C_3 = 0$ pentru $x > L$ și $C_4 = 0$ pentru $x \leqslant 0$. Se obțin astfel două soluții diferite pentru aceste cazuri, ambele având caracter exponențial.

Funcția de undă este sinusoidală în interiorul cristalului și exponențial în afara sa; racordul este influențat de valoarea V_0. Extinderea funcției de undă în afara cristalului este invers proporțională cu mărimea barierei de potențial. Pentru o barieră redusă există o probabilitate ca electronul să se găsească în afara barierei. Electronul are deci însușirea de a trece prin bariere de potențial; este *efectul tunel*.

Energia totală a electronului delocalizat este egală cu suma energiilor potențială și cinetică

$$E = V + \frac{1}{2}mv^2$$

$$E - V = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \qquad (37)$$

p fiind impulsul mv.

De Broglie a corelat caracterele corpusculare și ondulatorii ale electronului. Acesta poate fi descris și ca o undă de lungime

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (38)$$

În locul lungimii de undă se folosește și valoarea

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \qquad (39)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

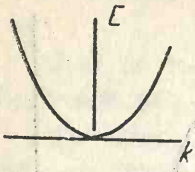


Fig. 104. Dependența energiei de valoarea lui k.

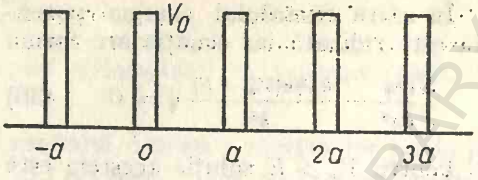


Fig. 105. Variația periodică a potențialului în cristale.

adică numărul de unde în perioada 2π. Corelînd (38) și (39)

$$k = \frac{2\pi}{h} p \tag{40}$$

$$E - V = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 \tag{41}$$

Energia cinetică a electronului variază cu patratul numărului de undă; curba reprezentativă este o parabolă (fig. 104).

Potențialul este însă departe de a fi constant în interiorul unui cristal, în rețeaua căruia apar periodic valori ridicate corespunzătoare poziției atomilor. Să considerăm o rețea tridimensională în care potențialul are periodicitatea rețelei. Soluțiile ecuației lui Schrödinger au în cazul acesta forma

$$\psi(x) = u_k(x) e^{\pm ikx} \tag{42}$$

în care

$$u_k(x + a) = u_k(x)$$

Funcția de undă este modulată de periodicitatea rețelei; probabilitatea ca electronul să se găsească în stare staționară aceeași pentru toate nodurile, implică

$$E(x) = |\psi(x)|^2 = |\psi(x) \cdot e^{ika}|^2$$

mai precis $k_n = n\frac{\pi}{a}$ în care $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Pentru aceste valori ale lui k sînt două valori distincte ale energiei electronului; acestea corespund la discontinuitățile de energie ale acestuia; valorile intermediare limitează o bandă energitică cu valori interzise pentru electronii delocalizați. Energia acestor electroni se poate incadra numai în limitele benzilor permise, separate prin nivele energetice interzise. La fiecare valoare a lui k se intercalează zone de valori interzise, separînd prima zonă Brillouin, a doua, etc.

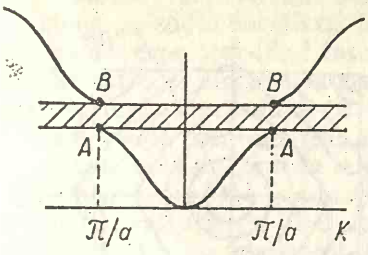


Fig. 106. Discontinuităţi ale energiei electronului pentru anumite valori ale lui k.

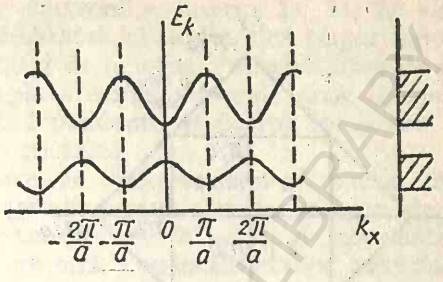


Fig. 107. Formarea benzilor de energie.

Spectrul de energie al electronilor care se deplasează într-un cîmp cu potenţial periodic cuprinde zone permise şi zone interzise. Cu cît barierele de potenţial sînt mai ridicate, zonele permise sînt mai înguste. Energia totală a electronului este o funcţie periodică de numărul de undă k.

Folosind reprezentarea ondulatorie, un fascicul de electroni dirijat perpendicular pe o familie de plane reticulare cu echidistanţa d_{hkl} va suferi un fenomen de difracţie echivalent cu reflexia totală pe aceste plane. În ecuaţia lui Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, $\theta = 90°$, de unde $n\lambda = 2d_{hkl}$ şi mai departe $n\pi = kd_{hkl}$. În particular pentru un cristal cubic şi hkl (100), $n\pi = ka$ (unde a este perioada în direcţia axelor x, y şi z). Sub această incidenţă fasciculul este reflectat total de-a lungul aceleiaşi direcţii. Prin interferenţa undei incidente cu cea reflectată iau naştere unde staţionare corespunzătoare prezenţei electronului. Pentru valori ale lui k care satisfac relaţia $n\pi = ka$ se produc discontinuităţi ale energiei electronilor. Discontinuităţile benzilor de energie în cristal sînt corelabile fenomenului de reflexie totală a undelor sub care se prezintă electronul.

Într-o reţea cubică simplă planele care reflectă cel mai intens sînt paralele cu feţele de cub; poliedrul mărginit de aceste feţe constituie prima zonă Brillouin. Poliedrul corespunzător celei de a doua zone este dodecaedrul romboidal. Alte plane cu distanţe interplanare mai mici reflectă unde ce corespund electronilor cu energie mai ridicată. Un alt set de plane vor defini astfel a doua zonă Brillouin şi mai departe a treia zonă. Condiţia $k = \frac{n\pi}{a}$ a discontinuităţilor energetice poate fi redată prin trei valori k corespunzînd axelor cristalografice. Întrucît valorile k sînt invers proporţionale cu parametrii reţelei, spaţiul definit de valorile k este spaţiul reciproc. În cazul simplu al

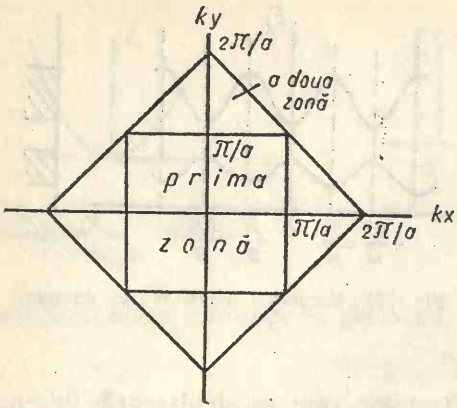


Fig. 108. Primele două zone Brillouin în cristale cu rețea cubică primitivă [1].

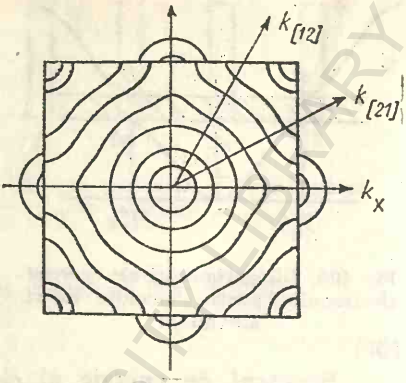


Fig. 109. Conture de energie și discontinuități la limita dintre zone [1].

rețelei examinate, planele ce mărginesc prima și a doua zonă Brillouin sînt figurate în proiecția de (100) (fig. 108). În această diagramă se pot prezenta liniile de egală energie; acestea au formă circulară dar se deformează spre marginea zonei, extinzîndu-se în direcțiile x și y. În colțurile zonei are loc îndesirea liniilor, întrucît valorile energiei sînt mai ridicate decît în restul zonei. Datorită discontinuității la limitele zonei în direcțiile x și y apar în cea de a doua zonă linii de egală energie care nu se corelează cu cele din prima zonă. Această împrejurare permite să considerăm că suprafețele Fermi, suprafețe de egală energie, se suprapun sau nu. În primul caz creșterea energiei electronului corespunde posibilității de a trece în zona a doua cu energie mai scăzută rămînînd nivele neocupate în prima zonă. În cel de al doilea caz prima zonă cuprinde toate stările electronice din cristal, respectiv doi electroni pentru fiecare orbital și nu este posibilă trecerea nivelului care desparte cele două zone. Revenind la prima situație, electronii a căror energie se află la limita superioară a energiei primei zone pot depăși cu ușurință limita sub influența unei surse exterioare, ceea ce îi permite să circule liber în interiorul cristalului. În situația a doua, electronii din zona internă nu pot depăși pragul energetic spre orbitalii liberi care să le asigure deplasarea; cristalul este un izolator.

Într-un cîmp cu potențial periodic, energia potențială prezintă valori maxime în dreptul poziției atomilor și valori minime la jumătatea distanței între acestea.

Valorile relative ale energiei electronilor interni $1s$, $2s$, $2p$ ale atomilor de sodiu localizați în vecinătatea nucleelor sînt importante, electronii respectivi fiind intens legați de aceștia. Probabilitatea de a găsi un astfel de electron la mare depărtare este extrem de mică. În contrast, energia electronilor $3s$ este independentă de poziția lor și constituie o bandă continuă prin întreg cristalul.

La minerale, nivelele superioare de energie cuprind banda de valență și banda de conducție. Orbitalii primei sînt ocupați de electronii de valență pe cînd stările energetice ale benzii de conducție sînt ocupate de electronii care asigură conductibilitatea electrică a cristalului. Aceste benzi sînt separate de benzi interzise. La temperatura 0°K toți electronii de valență se găsesc în banda respectivă iar cea de conducție este liberă. Energia electronilor în aceste condiții este energia Fermi sau *nivelul Fermi*. La temperatură mai ridicată sînt ocupate în unele substanțe și nivele de joasă energie din banda de conducție. Mișcarea electronilor de valență nu se prezintă ca o mișcare continuă de unde, datorită valorilor interzise ale energiei cinetice exprimată de condiția $k = \frac{n\pi}{a}$ care se referă la anumite valori $\frac{1}{d}$.

Variația continuă a energiei are loc numai între discontinuitățile periodice. Astfel, în spațiul k sînt zone continue de formă poliedrică la limita cărora are loc schimbarea discontinuă a energiei cu valori corespunzătoare zonelor interzise.

Formele zonelor Brillouin depind de rețeaua Bravais a cristalului. Pentru rețeaua cubică centrată intern rețeaua reciprocă este cubică cu fețe centrate iar prima zonă Brillouin este un dodecaedru romboidal. Rețelei cubice cu fețe centrate îi corespunde o rețea cubică centrată intern și prima zonă Brillouin este un octaedru trunchiat.

E. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MINERALELOR

Proprietățile magnetice ale atomilor se însumează la scara cristalelor cu efecte remarcabile. Mișcarea electronului în cadrul orbitalului creează un dipol magnetic, reprezentat prin un vector cu sens opus momentului unghiular orbital. Rotația electronului în jurul unei

axe dă naștere momentului magnetic de spin. Ambele momente sînt cuantificate. Momentul magnetic obital poate lua valorile

$m_l = \sqrt{l(l+1)}\,\mu_B$ în care l este numărul cuantic orbital cu valori de la 0 la $n-1$ iar μ_B este magnetonul lui Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0{,}9284 \cdot 10^{-26}\ \text{erg Gs}^{-1};$$

$e = 4 \cdot 803 \cdot 10^{-10}$ unități electrostatice este sarcina electronului, $m = 9{,}10956 \cdot 10^{-28}$ g este masa sa în repaus, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm $\cdot$ s^{-1} este viteza de propagare a luminii iar Gs Gauss.

Momentul magnetic de spin m_s are valoarea

$$m_s = g\sqrt{s(s+1)}\,\mu_B$$

în care s este numărul cuantic de spin $\frac{1}{2}$ iar g factorul giromagnetic.

Însă atomul este în genere un edificiu complex cu numeroși electroni dispuși în mai multe pături, unele complete, altele nu. Comportarea magnetică a atomului va depinde de însumarea momentelor magnetice ale electronilor componenți în păturile incomplet ocupate. Numerele cuantice atomice L și S oferă posibilitatea de a urmări rezultatul cumulat al momentelor. Momentul magnetic atomic orbital ia valorile posibile

$$M_L = \sqrt{L(L+1)}\,\mu_B \quad \text{unde} \quad L = \Sigma l$$

iar cel de spin

$$M_S = \sqrt{S(S+1)}\,\mu_B \quad \text{unde} \quad S = \Sigma s$$

Numărul cuantic magnetic al spinului atomic poate avea $2S+1$ valori de la $-S$ la $+S$.

Între momentele magnetice orbitale și de spin sînt interacțiuni de care se ține seama dacă depășesc interacțiunile electrostatice și devin precumpănitoare pentru atomii grei. În aceste cazuri se introduce numărul cuantic intern $j = l + s$ obținut prin adunare vectorială. La nivelul atomic se ia în considerare momentul rezultant

$$J^* = J(J+1)\hbar.$$

în care J este suma vectorială a valorilor j obținute pentru fiecare electron. Repulsiile între eletroni, care predomină la elementele ușoare, se înfățișează pentru elementele grele numai ca perturbare a momentelor rezultate prin cuplarea spin—orbită pentru fiecare electron.

În cazul păturilor complet ocupate cu doi electroni antiparaleli pe fiecare orbital, $S = 0$.

Supuse unui cîmp magnetic, substanțele cu electroni desperecheați vor reacționa prin orientarea orbitalilor; acest efect se traduce prin crearea unui cîmp magnetic indus în interiorul cristalelor, cîmp care tinde să se opună cîmpului magnetic extern. Corpul se manifestă ca un magnet slab care tinde să se deplaseze într-un cîmp magnetic neomogen spre zonele cu intensitate mai redusă; este diamagnetic. Magnetizarea lui apare numai în condițiile existenței cîmpului exterior și este proporțională cu intensitatea cîmpului

$$M = \chi H$$

χ este susceptivitatea magnetică; pentru corpurile diamagnetice este negativă și foarte scăzută, de ordinul 10^{-5}.

Posedă un moment propriu atomii ce au un număr impar de electroni în păturile interne, deoarece spinul total este diferit de zero. Atomii și ionii cu un strat electronic intern incomplet, adică elementele de tranziție, au orbitalii $3d$, $4e$, respetiv $5f$ incompleți.

Cristalele ce au în componența lor atomi cu un moment magnetic propriu sînt paramagnetice. Starea de dezordine împiedică ca astfel de substanțe să fie magnetice. În cîmp magnetic se manifestă însă o stare de magnetizare, de regulă mai accentuată decît la substanțele diamagnetice; susceptivitatea este însă pozitivă și depinde de temperatură. $\chi = \frac{C}{T}$; acestă dependență este ușor de înțeles deoarece creșterea agitației termice tinde să slăbească orientarea cîștigată în cîmp magnetic și deci reduce susceptivitatea.

Susceptivitatea corpurilor paramagnetice este de ordinul 10^{-4}. Valori deosebit de mari se observă la grafit, datorită circulației electronilor delocalizați pe orbitali π. Cum magnetizarea crește cu aria orbitalului, poate lua în acest caz valori ridicate. Datorită orientării orbitalilor paralel cu (0001), susceptivitatea magnetică măsurată cu stratificația perpendiculară pe direcția cîmpului este de 50 ori mai ridicată decît în direcție paralelă cu stratificația.

În timp ce substanțele dia- și paramagnetice posedă un moment magnetic numai sub influența unui cîmp exterior, există substanțe care posedă magnetizare spontană, adică manifestă moment magnetic în absența unui cîmp exterior. Pentru astfel de corpuri, denumite *feromagnetice*, intensitatea magnetizării crește foarte repede, chiar în condițiile unui cîmp slab, datorită susceptivității foarte mari $\chi = 10^2 - 10^4$ față de numai 10^{-5} la corpurile paramagnetice. Magnetizarea atinge o valoare de saturație la valori nu prea ridicate ale

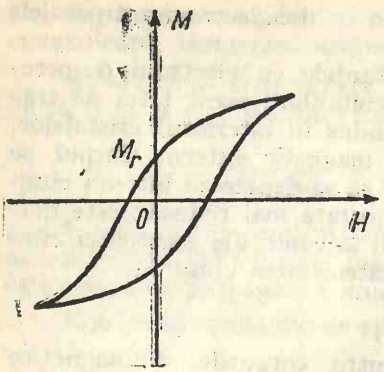


Fig. 110. Curbă histeresis.

cîmpului H. Micşorînd treptat intensitatea cîmpului, scade şi intensitatea de magnetizare dar cu rămînere în urmă. În absenţa cîmpului, substanţa posedă magnetizare remanentă importantă. Pentru reducerea acesteia este necesar un cîmp magnetic extern de semn contrar. Acest ciclu de magnetizare — demagnetizare constituie fenomenul de *histeresis* (fig. 110).

Weiss a interpretat feromagnetismul plecînd de la concepţia domeniilor magnetice cu magnetizare spontană de saturaţie. În aceste domenii, momentele magnetice sînt orientate paralel şi au acelaşi sens. Efectul cîmpului magnetic exterior este de a orienta aceste domenii cu magnetizare spontană, chiar la o intensitate slabă a sa. Magnetizarea de saturaţie a cristalului este atinsă prin orientarea perfectă a tuturor domeniilor.

Spinii electronilor de valenţă se orientează reciproc prin interacţiuni de schimb între atomii învecinaţi. Graţie suprapunerii orbitalilor, aceste interacţiuni sînt mult mai puternice decît acelea între momentele magnetice ale atomilor. Interacţiuni pozitive se manifestă prin dispunerea paralelă a momentelor de spin, iar interacţiuni negative prin dispunere antiparalelă.

Susceptivitatea stării paramagnetice χ_p este invers proporţională cu temperatura $\chi_p = \frac{C}{T}$ (fig. 111a) şi prin definiţie este raportul dintre magnetizare şi cîmpul care o produce

$$\chi_p = \frac{C}{T} = \frac{M}{H} \tag{43}$$

Acţiunea atomilor învecinaţi are caracterul unui cîmp intern proporţional cu magnetizarea

$$H_I = \gamma M \tag{44}$$

Astfel cîmpul efectiv este

$$H_{ef} = H + \gamma M \tag{45}$$

de unde, folosind relaţia (43)

$$M = \frac{C}{T}(H + \gamma M)$$

şi împărţind cu H ambii termeni

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T}\left(1 + \gamma \frac{M}{H}\right)$$

înlocuind $\frac{M}{H} = \chi$ relaţia are forma

$$\chi = \frac{C}{T}(1 + \gamma\chi)$$

$$\chi\left(1 - \gamma \frac{C}{T}\right) = \frac{C}{T}$$

$$\chi = \frac{C}{T - \gamma C} = \frac{C}{T - \theta} \qquad (46)$$

în care $\theta = \gamma C$ este temperatura Curie. Sub temperatura Curie cristalul prezintă magnetizare spontană (fig. 111).

S-a dovedit exprimental că feromagnetismul se datoreşte exclusiv momentul magnetic de spin. În fiecare domeniu momentele magnetice de spin sînt paralele. În zona intermediară între domenii, pe o grosime de cîteva zeci de distanţe atomice, se realizează trecerea între orientările domeniilor adiacente.

La temperatură ridicată agitaţia termică nu permite efecte marcate de orientare, dar sub temperatura specifică substanţei are loc tranziţie spre starea ordonată. Se disting trei configuraţii.

a) În corpurile feromagnetice cu susceptivitate pozitivă foarte ridicată, spinii sînt paraleli. b) Starea antiferomagnetică este caracterizată prin spini antiparaleli luaţi cîte doi, cristalul fiind descris ca întrepătrunderea a două subreţele cu spini opuşi. Cele două subreţele ale substanţelor antiferomagnetice au magnetizare opusă, de aceeaşi mărime, exemple fiind ilmenitul, troilitul, calcopirita. c) Deasupra temperaturii Curie, substanţele feromagnetice se comportă

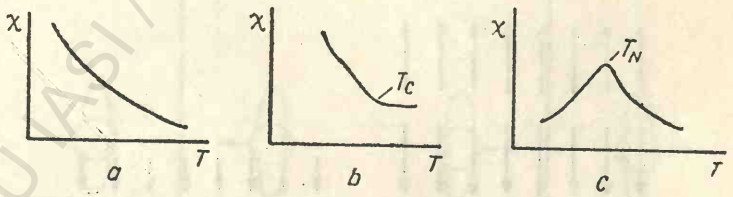


Fig. 111. Dependenţa susceptivităţii magnetice de temperatură: *a* — substanţe paramagnetice; *b* — substanţe feromagnetice; *c* — substanţe antiferomagnetice. [33].

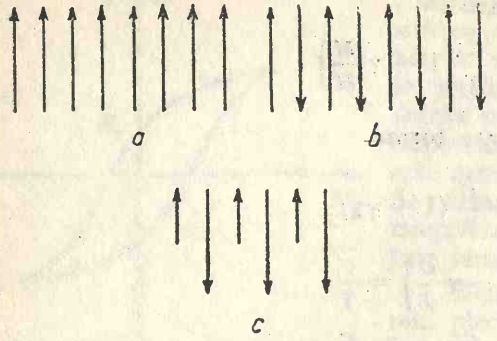


Fig. 112. Dispoziția spinilor în cristale feromagnetice și antiferomagnetice:
a — în cristale feromagnetice; b — antiferomagnetice; *c* — ferimagnetice. [26]

paramagnetic și sînt caracterizate prin stare de dezordine a spinilor. Feromagnetismul se observă la multe minerale care conțin elemente din grupa fierului, fie native, fie oxizi sau sulfuri.

Substanțele antiferomagnetice sînt caracterizate prin acțiune de schimb negativă, $H_{ef} = H - \gamma M$; valoarea susceptivității este $\chi = \frac{C}{T + 0}$; tranziția spre starea de dezordine a spinilor are loc la temperatura lui Néel la care se observă o discontinuitate în curba dependenței susceptivității față de temperatură (v. fig. 111).

O stare asemănătoare, denumită *ferimagnetică*, se deosebește prin diferența de mărime a momentelor magnetice în cele două subrețele, electronii aparținînd la două feluri de ioni. Ferimagnetismul este de fapt antiferomagnetism decompensat. Magnetismul remanent al substanțelor ferimagnetice dispare la temperatură mai ridicată, instalîndu-se starea paramagnetică. În cazul magnetitului — $Fe^{2+}2Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, momentul total de saturație pentru cei trei atomi de fier este de 4,08 magnetoni Bohr. În ipoteza că momentele sînt toate paralele, se calculează 14 magnetoni Bohr. De unde concluzia

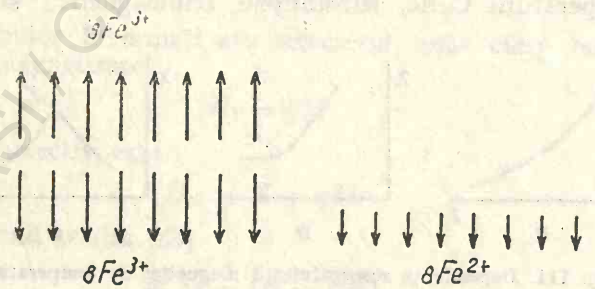


Fig. 113. Configurația spinilor în structura magnetitului [26].

că o parte din interacțiuni sînt negative, momentele fiind paralele și antiparalele. Magnetitul este un spinel invers, în care atomii de oxigen se găsesc în structura cubică compactă cu interstiții octaedrice și tetraedrice, numărul celor din urmă fiind pe jumătate din al interstițiilor octaedrice. Ionii trivalenți se găsesc în poziții tetraedrice și octaedrice și au spini antiparaleli ale căror efecte se anulează. Momentul rezultant al acestei substanțe, de 4 magnetoni Bohr, corespunde ionilor bivalenți din pozițiile octaedrice ; magnetitul este ferimagnetic.

În structura magnetitului, ionii de fier nu se învecinează direct iar interacțiunea dintre ei se realizează prin intermediul ionilor de oxigen ; este o interacțiune de superschimb, datorită suprapunerii orbitalilor ionilor de oxigen cu orbitalii ionilor de fier învecinați. Ordonarea antiparalelă a spinilor nu este sesizată de operatorii de simetrie descriși. Momentul magnetic de spin este datorit rotației sarcinii electrice ; sensul vectorului care îl reprezintă depinde de sensul de rotație a electronului. Degetul mare al mîinii drepte arată sensul momentului magnetic, degetele celelalte fiind dispuse în sensul invers al rotației electronului. Vectorul reprezentativ este asociat astfel unei rotații ; este denumit *vector axial*. Pentru precizare îi vom alătura circuitul electric echivalent rotației. În acest fel este posibil să corelăm momentul magnetic al unui atom și al simetricului său în raport cu centrul, axa și planul de simetrie (fig. 114, 115). Centrul de simetrie asigură repetarea momentului magnetic cu același sens. Axa de simetrie binară menține sensul momentului dacă acesta este paralel cu axa și îi schimbă sensul în cazul orientării perpendiculare pe axă. O situație exact opusă apare în cazul planului de simetrie.

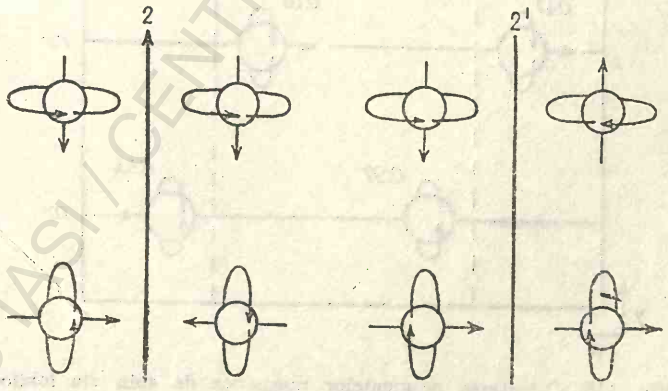


Fig. 114. Simetria momentelor magnetice de spin în raport cu axele *2* și *2'* ; este indicat sensul de rotație a electronului.

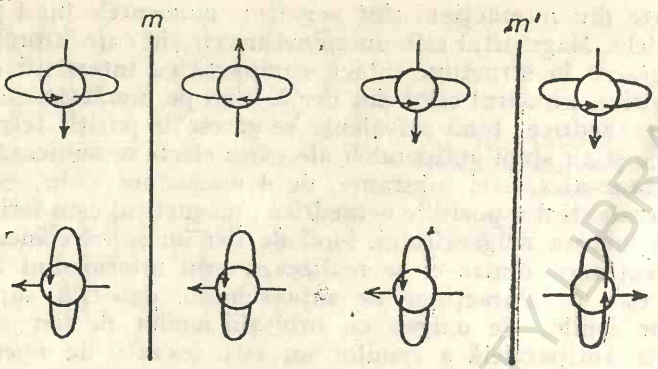


Fig. 115. Simetria momentelor magnetice în raport cu plane de simetrie m și m'.

Observăm că schimbarea sensului unui curent electric este realizabilă, formal, prin inversarea scurgerii timpului; desfășurîndu-se în trecut, mișcarea are loc în sens invers.

Dacă într-o structură spinii sînt paraleli cu axa binară, aceasta este o axă 2. Antiparalelismul spinilor se obține prin inversarea concomitentă a timpului; o astfel de axă de simetrie binară cu inversarea timpului se notează cu 2'.

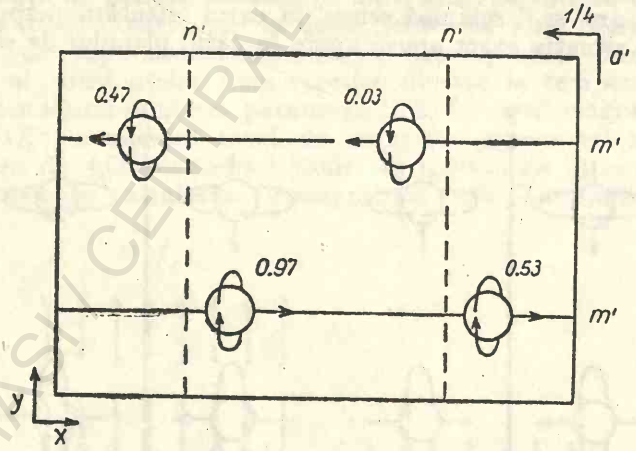


Fig. 116. Orientarea momentelor magnetice de spin ale ionilor de mangan în litiofilit — $LiMnPO_4$. Coordonatele c în fracțiuni ale constantei c [34].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luînd în considerare și elementele de simetrie cu inversia timpului, numărul grupurilor punctuale de simetrie crește cu 90 grupuri suplimentare. Acest concept al elementelor de simetrie cu inversia timpului cîștigă importanță pentru caracterizarea ordinii magnetice.

Un exemplu. Litiofilitul, $LiMnPO_4$, posedă structură derivată din cea a olivinei; grupul spațial este *Pnma*. Numai ionii de mangan posedă moment magnetic și sînt localizați în planele de simetrie *m* (fig. 116). Prin difracție neutronică se poate stabili ordonarea magnetică; neutronii posedă moment magnetic care interacționează cu momentele magnetice ale componentelor cristalului. În condițiile ordonării momentelor magnetice se obțin fascicule difractate în direcții definite a căror intensitate permite determinarea structurii magnetice. În cazul litiofilitului spinii ionilor de mangan sînt antiparaleli în succesiunea planelor de simetrie *m*, de unde rezultă caracterul de plane de simetrie cu inversarea timpului pentru *n*, *m* și *a*, grupul spațial magnetic fiind *Pn' m' a'*, iar grupul punctual *m'm'm'*.

Deși izostructurali cu litiofilitul, fosfații de litiu și fier și de litiu și nichel au structură magnetică diferită și anume grupurile punctuale magnetice *mmm'* și respectiv *mm'm*.

BCU IASI / CENTRAL UNIV

III.
IMPERFECȚIUNI STRUCTURALE. CRISTALE REALE

Repetarea periodică riguroasă a motivului rețelei nu reprezintă decît o imagine aproximativă a structurii sale. Unele proprietăți, de pildă rezistența mecanică, comportarea plastică, absorbția luminii, variază în largă măsură cu proba examinată, depinzînd de imperfecțiuni sau defecte, deci de alcătuirea lor reală. Ansamblul defectelor reflectă devierea structurii față de cea ideală.

Defectele punctiforme sînt localizate în vecinătatea unui atom sau grup de atomi. Defectele reticulare interesează un domeniu microscopic al rețelei, producînd discontinuități ale periodicității. Se disting *defecte lineare*, care se propagă după o linie, și *defecte planare*, care urmăresc suprafețe plane sau variate, de fapt limite între regiuni cu aceeași structură : plane de maclă, plane care marchează defecte de împachetare, limite intergranulare. Se mai disting defecte datorate absorbției de fononi (cuante de energie ale vibrațiilor termice) ce produc fie deplasări ale atomilor, fie tranziții ale electronilor spre stări excitate. Trecerea electronilor din banda de valență în cea de conducție poate lăsa în urmă stări energetice denumite *goluri* care se comportă ca sarcini pozitive. Atît golul cît și electronul delocalizat constituie defecte ale structurii.

Structura reală a mineralelor oferă o explicație rațională pentru un larg evantai de chestiuni privind deformarea, recristalizarea, formarea maclelor, creșterea cristalelor, difuziunea în cristale etc.

A. DEFECTE PUNCTIFORME

Un prim tip de defecte rezultă din existența de locuri libere în cristal; sînt *defectele Schottky*. Aceste vacanțe determină o ușoară deformare a rețelei în vecinătatea lor imediată, dar care nu se manifestă la distanță mai mare. În rețelele ionice se găsesc, de regulă, un număr egal de vacanțe de cationi și anioni.

Formarea unei vacanțe cationice presupune migrarea cationului și fixarea sa pe suprafața cristalului; formarea unui număr mare de sarcini pozitive pe suprafață se opune migrației, ajungîndu-se la o stare de echilibru. O pereche de vacanțe de semn contrar este modul obișnuit de a se crea un număr egal de vacanțe pozitive și negative în absența unor forțe exterioare. Defectele Schottky reprezintă starea normală a substanțelor cristalizate. Numărul de defecte într-un cristal cu N atomi este dat de relația

$$n \approx Ne^{-\frac{E_p}{2kT}}$$

în care E_p este energia necesară aducerii unei perechi de atomi pe suprafața cristalului. În cazul clorurii de sodiu, $E_p = 2\text{eV}$, calculîndu-se că n este $10^6/\text{cm}^3$, respectiv un defect la 10^{16} ioni. Vacanțele $+/-$ pot fi învecinate constituind grupuri.

Energia necesară pentru a deplasa un ion în locul vacanței învecinate este foarte redusă și poate fi furnizată de interacțiunea rețelei cu fononi. Pe această cale se întreține un mecanism de difuzie prin deplasarea ionilor.

Un al doilea tip de defect punctual rezultă prin trecerea unui ion într-un interstițiu apropiat al structurii. Este denumit *defect Frenkel* și caracterizat prin asociația unei vacanțe cu un atom interstițial. Notînd cu N_i numărul de poziții interstițiale, și cu E_i energia de trecere în interstiții, se calculează numărul n de defecte Frenkel

$$n = \sqrt{N \cdot N_i}\, e^{-\frac{Ei}{2kT}}$$

Asocierea a două vacanțe de semn contrar — bivacanțe — creează un moment electric. Se întîlnesc de asemenea colonii de vacanțe sau de atomi interstițiali. În clorura de argint la $T \approx 700\,°\text{K}$ predomină defecte Frenkel pe cînd în cristalele de clorură de sodiu defecte Schottky. De regulă, cele două tipuri de defecte se asociază. Ionii de argint se asociază cu vacanțe pentru a da aglomerări de dimensiuni

coloidale; este ceea ce se petrece în emulsia fotografică expusă la lumină.

Deosebit de defectul Frenkel este defectul interstiţial definit ca un atom suplimentar care ocupă un interstiţiu al structurii.

Atomii străini în mică cantitate constituie impurităţi. În proporţie de 0,01% deci de un atom la 10 000 atomi, oricare dintre aceştia se găsesc la cîteva distanţe atomice. Atomii străini pot înlocui atomii structurii gazdă, ocupînd parte din poziţiile atomului pe care îl substituie sau se găsesc în poziţii interstiţiale. Datorită dimensiunilor reduse ale spaţiilor libere, atomii interstiţiali încorporaţi în structuri compacte au dimensiuni mici.

Un al treilea tip de defect punctual se observă la reţelele în care componentele A şi B au poziţii distincte la temperatură scăzută dar pot ocupa fiecare oricare din aceste poziţii la temperatură ridicată. Reţeaua ordonată trece într-o stare de dezordine în care periodicitatea nu mai este satisfăcută decît în sensul că A şi B se comportă ca elemente interşanjabile.

Defectele punctuale pot fi produse şi prin ridicarea temperaturii avînd ca efect creşterea energiei de vibraţie, uşurînd părăsirea poziţiilor ocupate, precum şi prin acţiunea neutronilor sau radiaţiilor X sau γ.

Prezenţei unor ioni cu sarcină electrică mai ridicată decît a ionilor reţelei, şi care constituie ea însăşi un defect, i se asociază în mod necesar vacanţe. De pildă, ionul Ca^{2+} care înlocuieşte un ion de sodiu în reţeaua sării geme antrenează migrarea unui ion suplimentar de sodiu pe suprafaţa cristalului şi deci crearea unei vacanţe.

Pentru studiul vacanţelor se determină conductibilitatea ionică deoarece în cîmp electric migrarea unei vacanţe echivalează cu migrarea unui ion în sens opus. Conductibilitatea fiind în cazul examinat proporţională cu conţinutul în ioni bivalenţi măsoară în acelaşi timp numărul vacanţelor create în cristalul de clorură de sodiu.

Vacanţele Schottky micşorează densitatea cristalului în timp ce defectele Frenkel nu au o astfel de influenţă.

O problemă strîns legată de participarea mai multor elemente la alcătuirea unui edificiu cristalin este aceea a ordonării acestor substanţe. Acest fenomen prezintă mai multe aspecte. Cristalele mixte (Au, Cu) înlesnesc o primă orientare în această privinţă. Structura aurului este cubică cu feţe centrate, corespunzînd la împachetare cubică compactă. În aliajele de cupru şi aur, Cu_3Au, aceşti atomi pot ocupa oricare dintre nodurile reţelei care este astfel perfect dezordonată. La temperatură scăzută se manifestă tendinţa spre o configuraţie ordonată, care se realizează în întregime la 375 °C; atomii de aur

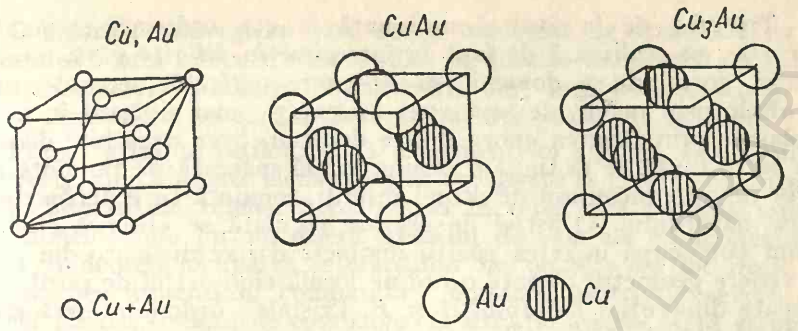


Fig. 117. Stări de ordine—dezordine în aliajele de cupru—aur [6].

se găsesc numai în colțurile celulei elementare iar cei de cupru centrează fețele acesteia. Celula primitivă care conține un motiv Cu_3Au este de două ori mai mare decît celula primitivă dezordonată, de formă romboedrică, cuprinsă în celula dublă cu fețe centrate. Și simetria fazei ordonate este mai redusă.

Aliajul CuAu se ordonează în alt mod, atomii de Cu și Au separîndu-se în plane succesive paralele cu (001). După ordonare, simetria ternară dispare; datorită noii configurații, constanta după axa c este ușor diferită de dimensiunea după axa a. (fig. 117). Celula este pătratică, grupul spațial $P4/mmm$ față de grupul $Fm3m$ al fazei dezordonate. În ambele cazuri examinate atomii fazei ordonate ocupă poziții specifice într-o celulă multiplă care reprezintă o suprastructură.

Limitîndu-ne la cazul simplu al unui aliaj binar, este posibil să determinăm un parametru de ordine S care să varieze de la 0 (dezordine completă) la 1 (ordine perfectă). Să considerăm două poziții α și β în care se pot localiza cei N atomi A și B.

Numărul atomilor A în poziția α $\frac{1+S}{4}N$

A β $\frac{1-S}{4}N$

B α $\frac{1-S}{4}N$

B β $\frac{1+S}{4}N$

În cazul ordonării ($S = 0$) se găsește același număr de atomi în pozițiile α și β; în cazul structurii ordonate ($S = 1$), toți atomii A sînt în pozițiile α și toți atomii B în pozițiile β.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY IAȘI

Trecerea de la faza dezordonată la cea ordonată se produce în etape; se realizează de fapt în întregime în diferite părți ale cristalului, formîndu-se domenii cu ordonare perfectă, separate unele de altele prin pereți, de fapt zone cu energie mai ridicată în activă deplasare prin lărgirea unora dintre domenii. Spre deosebire de ordinea la distanță se distinge o ordine locală marcată de tendința atomilor de a se înconjura de atomi diferiți, tendință care depășește regulile hazardului. O astfel de așezare regulată se observă cînd doi atomi pot ocupa în rețea poziții distincte dar echivalente din punct de vedere geometric; apare o ordine locală cînd astfel de poziții sînt ocupate diferențiat de atomi *A* și *B*. Cristalele ordonate oferă structură diferită de a celor dezordonate iar tranzițiile ordine—dezordine cu creșterea temperaturii reprezintă un aspect al polimorfismului.

Substituții. În rețelele cristaline au loc înlocuiri variate ale atomilor. Un caz simplu oferă substituția unui ion cu altul de aceeași sarcină; este ușor de înțeles că cele două particule nu pot diferi mult ca dimensiune, toleranța fiind de 15% din mărimea razei. Această limitare este consecința structurii reticulare, edificiu alcătuit din particule sferice în contact sau foarte apropiate unele de altele.

Dar și ioni cu sarcină diferită se pot înlocui în aceleași condiții de mărime. În astfel de cazuri intervine și obligativitatea neutralității cristalului. Un ion bivalent poate înlocui doi ioni monovalenți cu formarea unei vacanțe. Datorită distorsiunilor impuse rețelei, înlocuiri de felul acesta sînt foarte limitate. Mai importantă este conservarea neutralității prin substituția unei părți a ionilor cu sarcini negative prin parteneri cu sarcini mai mari. Cîteva exemple vor ilustra aceste considerații: silicatul de magneziu rămîne stabil prin înlocuirea în orice proporție a Mg^{2+} prin Fe^{2+}, razele celor doi ioni fiind 0,65 Å respectiv 0,76 Å.; o situație asemănătoare oferă carbonatul de Mg și Fe. Se pot asimila astfel de cristale ca soluții de silicat de fier în silicat de magneziu și de carbonat de fier în carbonat de magneziu. Sînt soluții solide ale celor doi silicați și ale celor doi carbonați.

O situație asemănătoare întîlnim în cazul feldspaților alcalini, care formează de asemenea soluții solide; diferența razelor ionilor Na^+ și K^+ este mai mare, acestea fiind 0,95 și 1,33 Å. Substituția este neîngrădită numai la temperatură ridicată; la temperatură scăzută este limitată, avînd loc difuziunea ionilor alcalini cu separarea celor doi feldspați; este fenomenul de exsoluție, atît de răspîndit în lumea minerală. Cazul al doilea este ilustrat de feldspații sodic și calcic. Înlocuirea Na^+ cu Ca^{2+} necesită și înlocuirea în aceeași proporție a Si^{4+} cu Al^{3+}: $NaSi \rightarrow CaAl$ sau $NaAlSi_3O_8 \rightarrow CaAl_2Si_2O_8$; schimbarea interesează pentru fiecare Na^+ cinci sarcini pozitive.

Chimismul mineralelor este astfel controlat de structura lor și se manifestă prin înlocuiri ale atomilor în diferite coordonări cu atomi avînd dimensiuni similare. Substituțiile sînt însă influențate și de natura legăturilor pe care le dezvoltă aceste particule între ele.

Prezența impurităților, adică a elementelor străine, este o sursă de defecte, fie că aceste elemente sînt localizate la nivelul vacanțelor sau în interstițiile rețelei. Acomodarea în rețea este posibilă numai dacă dimensiunile lor nu diferă sensibil de cele ale componentelor rețelei; îndeosebi ocuparea interstițiilor nu poate avea loc decît de particule de dimensiuni comparabile acestora, restricție severă îndeosebi pentru structurile compacte. O situație aparte oferă structurile afînate, de pildă a tridimitului și mai ales a zeoliților.

Deviere de la structura ideală rezultă și din comportarea electronilor. În substanțele nemetalice structura ideală presupune completarea permanentă a benzilor de energie ale electronilor de valență, situație care nu este însă niciodată realizată, un mic număr de electroni aflîndu-se liberi în banda de conducție; fiecare electron liber reprezintă un defect al rețelei care își are corespondent în stările neocupate denumite *goluri*. În cîmp electric electronii și golurile se deplasează în sens opus. Benzile de valență și de conducție sînt separate prin benzi interzise a căror lățime măsoară diferența de energie între primele.

Întrucît energia electronilor din banda de valență este variabilă, unii dintre ei cu energie cinetică superioară reușesc să străbată banda interzisă; numărul lor crește firește cu temperatura. Un rezultat asemănător se obține prin activarea electronilor sub un flux de radiații cu energie $h\nu = W$. Dacă energia furnizată electronului nu este suficientă pentru transferul său în banda de conducție, se poate realiza eventual excitarea particulei pe un nivel cu energie superioară sau chiar mai departe, în zona interzisă, rezultînd un cuplu electron—gol, puternic legat în primul caz, slab legat în cel de al doilea, cînd distanța între electron și gol este apreciabilă în raport cu distanțele atomice. Excitonii puternic legați își pot transfera starea atomilor învecinați, realizîndu-se o undă progresivă. Datorită vibrației termice, pozițiile atomilor nu sînt fixe și, în deplasarea lor, apropiindu-se de atomi vecini, pot determina schimbarea poziției acestora. Mișcările atomilor nu pot fi astfel independente unele de altele ci ca unde rezultante ale undelor individuale. Avînd frecvența în domeniul undelor sonore înalte, cuanta de energie corespunzătoare acestor vibrații este fononul.

B. DISLOCAȚII

Prin defecte lineare denumite *dislocații*, periodicitatea este întreruptă după direcții reticulare; imaginate pentru a explica deformațiile plastice ale metalelor, dislocațiile au devenit mai tîrziu accesibile observației prin diferite tehnici, precum și direct sub microscopul electronic la grosismente foarte mari (fig. 118).

Un prim tip de dislocații este o linie de atomi avînd fiecare un atom în minus față de numărul normal de coordinare în rețea. Exemplificînd pentru o rețea cubică, dislocația se prezintă ca marginea unui semiplan de atomi, dispusă perpendicular pe planul desenului. (fig. 119) Este dislocația Taylor-Orowan sau dislocația marginală.

Cel de al doilea tip este dislocația helicoidală sau dislocația Burgers, caracterizată prin numărul normal de coordinare al atomilor dislocației dar cu poliedrul de coordinare deformat. Să considerăm

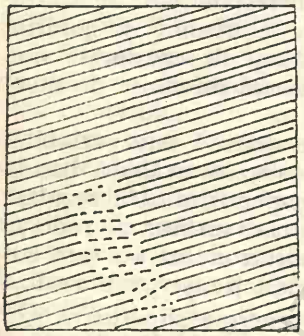


Fig. 118. Dislocație marginală (după fotografie; Grosisment 1 500 000) [1].

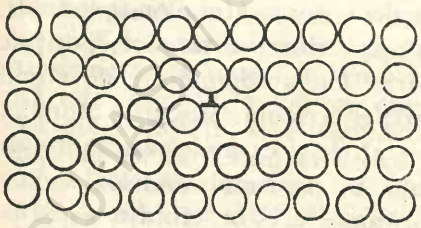


Fig. 119. Dislocație Taylor—Orowan [1].

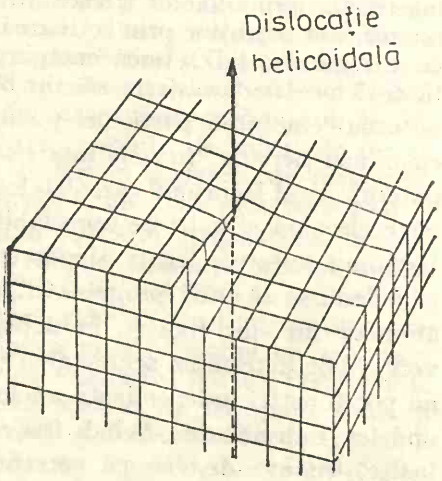


Fig. 120. Dislocație helicoidală [1].

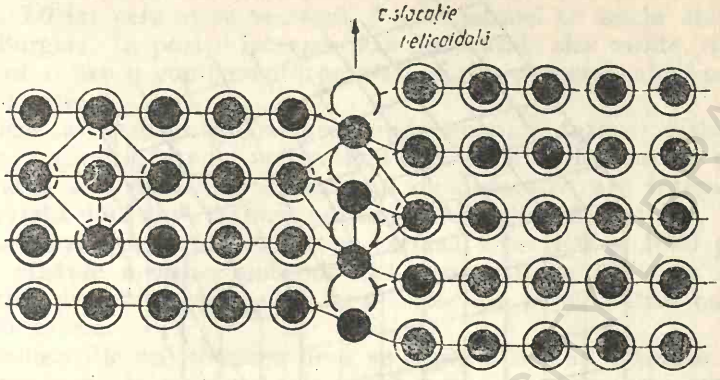


Fig. 121. Deformarea poliedrelor de coordinare de-a lungul dislocației helicoidale. Cercurile albe și negre marchează atomii din plane succesive. Fiecare atom este înconjurat de patru atomi în planul figurii și de doi atomi deasupra și dedesubtul acestui plan, formînd în ansamblu un octaedru regulat. La nivelul dislocației, octaedrul este deformat, cele două cercuri albe marcînd pozițiile deasupra și dedesubtul centrului configurației octaedrice [1].

un circuit Burgers în rețeaua ideală și în cea defectă. Aceasta se construiește în afara dislocației în plan perpendicular pe aceasta, cu segmente ce sînt multipli întregi ai translațiilor reticulare atît în sens pozitiv cît și în sens negativ (fig. 122*a*). În timp ce în rețeaua perfectă un astfel de circuit se închide, în cea defectă închiderea se realizează prin un vector paralel cu linia de dislocație helicoidală, denumit „vector Burgers". Continuînd circuitul fără a-l închide, acesta descrie o spirală în jurul dislocației.

Să considerăm mai departe o dislocație marginală perpendiculară pe planul figurii. În rețeaua ideală circuitul se închide în nodul X după ce a străbătut, în rețeaua figurată, 14 distanțe reticulare. Același circuit de 14 distanțe rămîne deschis în rețeaua defectă. Distanța *YX* reprezintă în acest caz un vector *s*, vectorul Burgers, egal în cazul examinat cu translație reticulară *a*. În această situație, vectorul Burgers este perpendicular pe dislocația *TO* și definește, prin mărimea și orientarea sa, dislocația corespunzătoare.

Dislocațiile pot fi privite ca provenind prin alunecarea unei părți din cristal. În fig. 123 deplasările sînt produse prin un cuplu de forțe. Partea de sus este deplasată iar prin îngrămădirea atomilor rezultă dislocația TO. O suită de dislocații limitează regiunea deplasată în planul buclei prin alunecarea definită de vectorul Burgers. Părțile

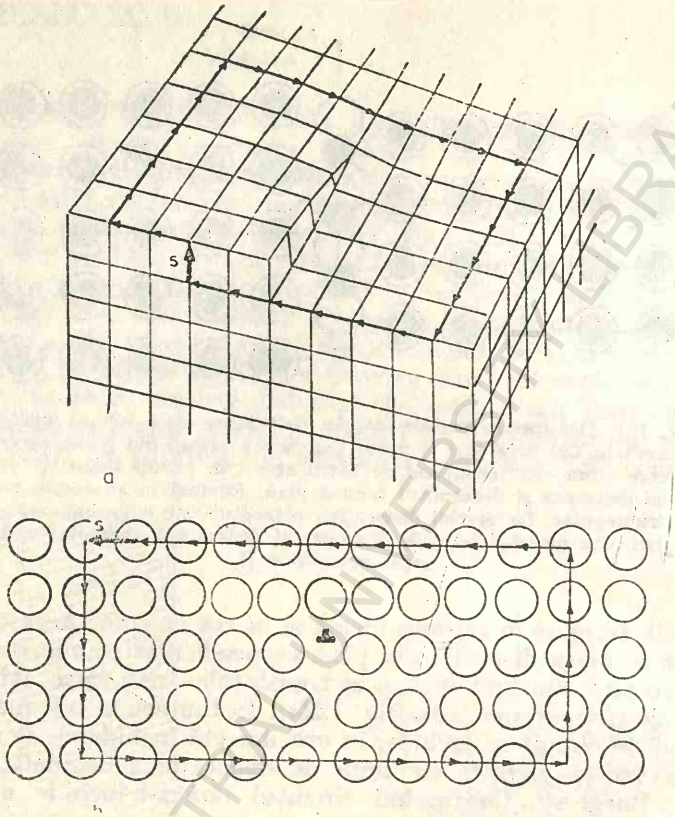


Fig. 122. Circuitul Burgers şi vectorul Burgers în cele două tipuri de dislocaţie:

a — dislocaţie helicoidală, vectorul paralel cu dislocaţia; *b* — dislocaţie marginală, vectorul perpendicular pe dislocaţie. [1]

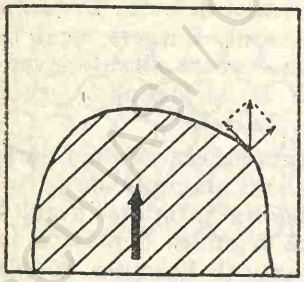


Fig. 123. Pachetul haşurat este deplasat peste planul de alunecare limitat de linia de dislocaţie. Vectorul Burgers are aceeaşi mărime şi orientare în toată zona deplasată. Dislocaţia este marginală în punctele unde linia de dislocaţie este perpendiculară pe vectorul *s*, şi helicoidală în punctele unde vectorul este paralel cu conturul dislocaţiei. În general vectorul posedă o componentă paralelă şi alta perpendiculară pe contur, ceea ce înseamnă că dislocaţia este mixtă în punctele considerate.

în care vectorul B este perpendicular pe bucla de dislocație sînt dislocații $T0$ iar cele unde vectorul B este paralel cu bucla sînt dislocații Burgers. În poziții intermediare dislocațiile sînt mixte, deoarece vectorul B are o componentă paralelă și alta perpendiculară pe bucla de dislocație.

Densitatea dislocațiilor corespunde lungimii tuturor dislocațiilor liniare conținute într-un volum de 1 cm^3. Pentru dislocațiile paralele densitatea se măsoară prin numărul de dislocații care intersectează o suprafață de 1 cm^2, dispusă normal pe direcția dislocațiilor. În cristale aproape perfecte densitatea variază între 100 și 1000 pe cm^3, iar în cristale metalice puternic deformate atinge 10^{12}/cm^2. Această din urmă densitate corespunde la o dislocație pe un pătrat cu latura de 100 atomi.

Dislocațiile au însușirea de a se deplasa fie sub acțiunea tensiunilor existente la nivelul lor sau sub acțiunea unor forțe exterioare perpendiculare pe semiplane suplimentare, fie prin difuzia atomilor. Tensiunile pot provoca o ușoară deplasare a semiplanului, acesta unindu-se cu unul din planele care se găsesc în extinderea sa; semiplanul s-a deplasat de-a lungul planului de alunecare cu o distanță interatomică. Dislocația poate migra astfel treptat, rămînînd în planul de alunecare.

Și dislocațiile helicoidale se pot deplasa în același mod, cu deosebirea că deplasarea poate avea loc și în plane paralele, ceea ce îi conferă posibilitatea de a trece de pe un plan pe altul la întîlnirea unui obstacol care poate fi și o dislocație marginală.

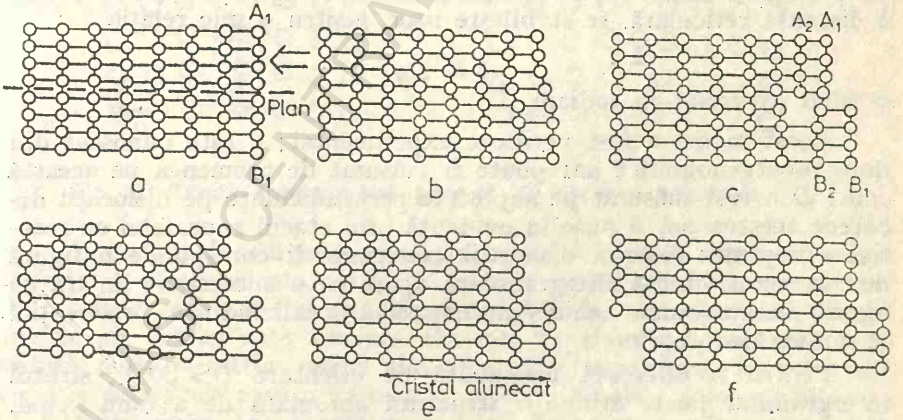


Fig. 124. Migrarea dislocației este echivalentă cu o alunecare [41].

Se urmăresc pozițiile relative ale nodurilor A și B_1 resp. B_2,. Semiplanul vizibil în fig. c, d și e.

Deplasări prin difuziune pot suferi numai dislocațiile marginale datorită migrării de vacanțe în locul atomilor periferici ai semiplanului.

Prin alunecarea dislocațiilor de-a lungul planului de alunecare rețeaua elimină dislocațiile succesive suferind o alunecare (fig. 124). În urma deformării mineralului numărul dislocațiilor crește considerabil. Blocarea capetelor unei dislocații prin alte dislocații sau defecte creează posibilitatea extinderii și multiplicării acesteia.

C. DEFECTE PLANE

Majoritatea mineralelor se prezintă în agregate granulare. Suprafețele intergranulare sînt de fapt discontinuități ale rețelei și pot fi înglobate în parte în categoria defectelor. În cazuri simple, cristalele ordonează particulele stratului intergranular astfel ca defectele să se limiteze la o grosime de cîteva distanțe atomice, în cadrul căreia se realizează un compromis în dispoziția atomilor. Pentru cazul pozițiilor foarte apropiate ale rețelelor, cu devieri de numai cîteva grade, Bragg și Burgers au propus un model în care zona intergranulară se prezintă ca o succesiune ordonată de dislocații T0 (fig. 125). Notînd cu φ unghiul dintre rețelele vecine, cu D distanța între dislocații, cu b distanța reticulară, se stabilește ușor, pentru φ mic relația

$$b = D\varphi$$

φ fiind exprimat în radiani.

Acest model a fost verificat experimental; b este cunoscut din date roentgenografice dar poate fi măsurat de asemenea pe această cale; D a fost măsurat pe suprafețe perpendiculare pe dislocații deoarece acestea pot fi puse în evidență prin atacul suprafeței cu reactivi apropiați. Fiecarei dislocații emergente îi corespunde o figură de coroziune; limita intergranulară apare ca o succesiune liniară de figuri de coroziune echidistante, atacul localizîndu-se preferențial în zonele dislocațiilor.

Pentru o diferență însemnată de orientare ($> 30°$), stratul intergranular poate atinge o structură apropiată de a unui lichid, fapt demonstrat pentru un agregat granular de aluminiu.

Conceptele expuse găsesc o largă utilizare în studiul a variate probleme de creștere, deformare și transformare a cristalelor.

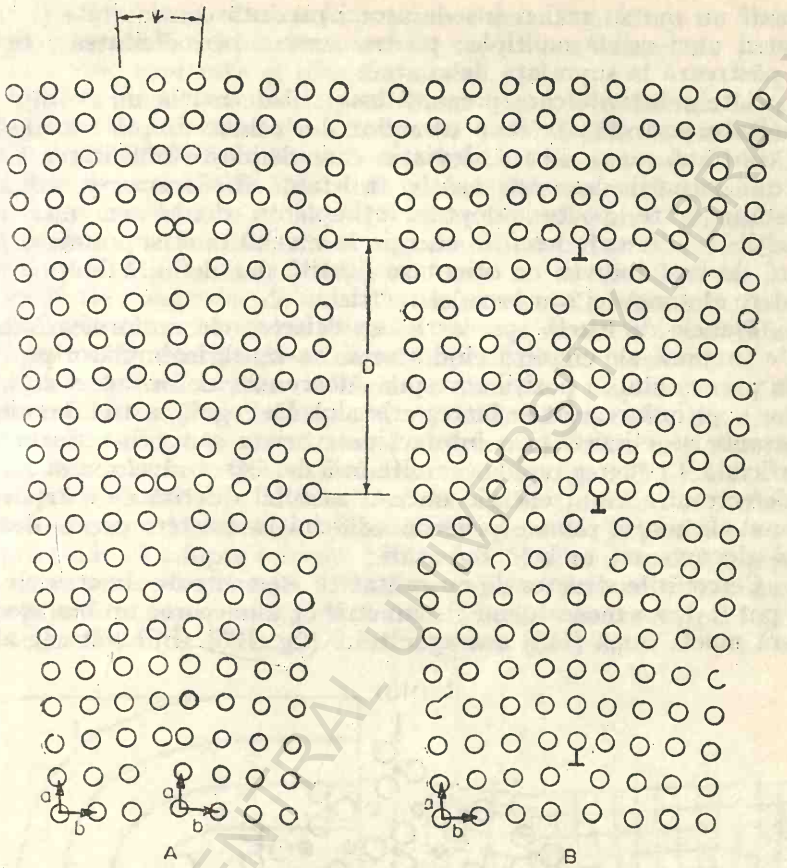


Fig. 125. Limită intergranulară jalonată de dislocații marginale [1].

Foarte răspîndită este asociația regulată de doi sau mai mulți indivizi a căror orientare relativă este definită prin plane sau axe de simetrie care nu sînt proprii cristalului dar sînt elemente de simetrie ale rețelei sale Bravais. Cristale cu simetrie punctuală mai redusă decît simetria rețelei sînt denumite *meriedrice*, în contrast cu cele *holoedrice* care au simetria rețelei. Maclele corespunzătoare au fost denumite „macle prin meriedrie". În aceste macle o parte din atomi oferă același aranjament de o parte și de alta a suprafeței de contact; pentru aceștia nu apare o discontinuitate la suprafața de separație. Ceilalți atomi prezintă însă orientare diferită. În alte

cazuri un număr mai redus de atomi prezintă continuitate și anume atomii unei celule multiple; pentru acestea periodicitatea reticulară se păstrează la suprafața de contact.

Alte substanțe care prezintă asociații de maclă nu arată o continuitate perfectă; rețeaua atomilor din celula simplă sau multiplă se continuă cu o ușoară deviație care definește oblicitatea maclei. Aceste situații demonstrează o toleranță în formarea edificiului cristalin care poate adopta întîmplător două sau mai multe poziții cu diferențe mici de energie la nivelul unei suprafețe care separă de fapt indivizi cu orientare diferită dar definită din punctul de vedere al simetriei sau pseudosimetriei.

Planele de maclă apar astfel ca defecte; ele se formează în stadiile timpurii ale creșterii cînd atomii se așază întîmplător pe suprafața germenului în poziții corespunzătoare maclei, în raport cu atomii ce se continuă regulat în întreg cristalul. De regulă, astfel de orientări aberante se elimină prin interacțiuni variate sau prin difuziune superficială. Creșterea rapidă permite însă depășirea nivelului de formare a defectului a cărui energie nu este sensibil diferită de a rețelei, iar planul de maclă rămîne prins în edificiul în creștere care se dezvoltă mai departe cu ambele orientări.

Cercetările structurale au arătat că elemente de simetrie ale maclei pot fi de asemenea plane de simetrie cu alunecare; un bun exemplu oferă macla după (110) a aragonitului (fig. 126). În acest caz atomii

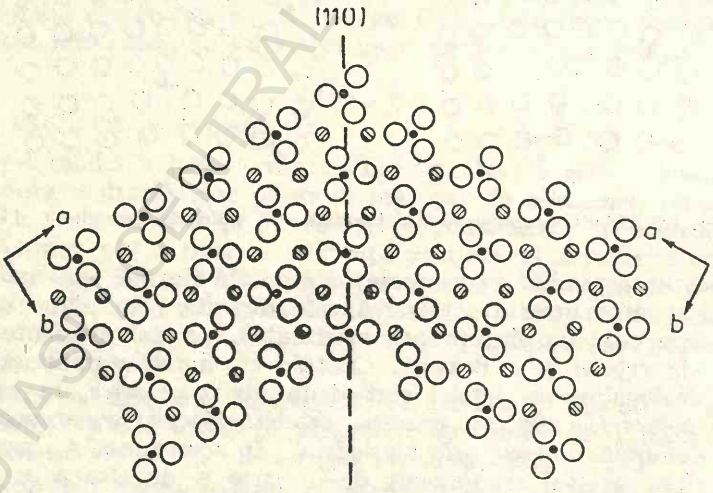


Fig. 126. Macla aragonitului. Planul de maclă este plan de simetrie cu alunecare [1].

de carbon formează o rețea în cuprinsul maclei, în timp ce ionii de oxigen formează rețele simetrice în raport cu planul de simetrie cu alunecare, care este și plan de alipire.

Un caz important de imperfecțiuni plane îl constituie *defectele de împachetare* în structurile compacte prin modificarea succesiunii. Pentru *ABABCBCBC* planul *A* este înlocuit cu așezarea *C*, ordinea fiind mai departe *BCBC*. Întrucît planul defect separă în acest caz două structuri identice are de fapt valoarea unui plan de maclă. Dar astfel de împachetări defecte se repetă deseori, avînd un caracter dezordonat atît apropiat cît și îndepărtat, ceea ce se manifestă în particularități ale imaginilor de difracție ale razelor X. Frecvența cu care se adoptă în timpul creșterii orientări diferite scoate în relief diferențele minime de energie de-a lungul imperfecțiunii planare.

Existența dislocațiilor helicoidale duce la o explicație naturală a structurii în trepte dispuse în elice, întîlnită pe fețele unor minerale, aspect realizat și experimental. Creșterea liberă a cristalelor este deseori controlată de dislocații helicoidale. În fig. 127 se arată cum o treaptă ancorată pe dislocație helicoidală fixează de preferință atomi sau grupe de atomi și continuă să se dezvolte în pozițiile $b - f$; treapta tinde să adopte o formă helicoidală în elice datorită depunerii mai intense a atomilor în vecinătatea dislocației, asigurînd morfologia în elice a feței. Astfel de trepte au fost observate pe fețe ale blendei, carburii de siliciu și ale multor altor minerale.

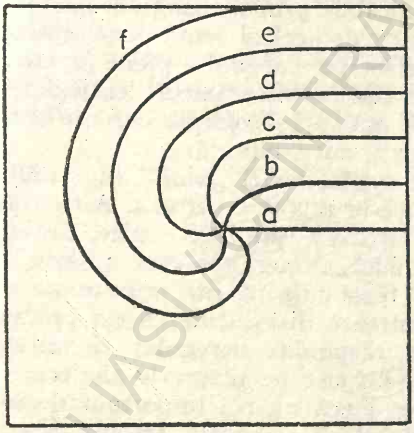


Fig. 127. Creșterea în elice a unei fețe de cristal determinată de o dislocație helicoidală [1].

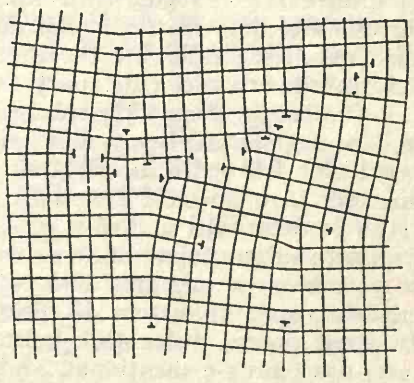


Fig. 128. Structură în lineaj explicată prin acțiunea dislocațiilor.

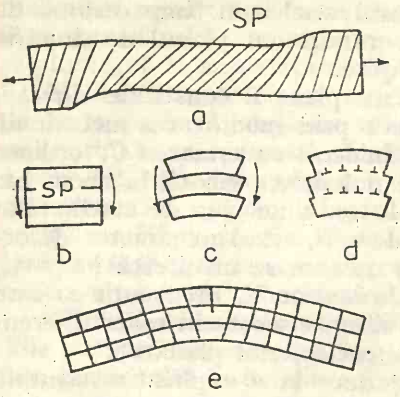


Fig. 129. Îndoirea unui cristal explicată prin alunecare pe un set de plane şi prin migrarea dislocaţiilor de acelaşi sens [41].

Datorită dislocaţiilor *T0* se produc în cursul creşterii libere devieri de la continuitatea riguroasă a structurii, ceea ce se finalizează în structura în lineaj a cristalelor (fig. 128). Acestea arată continuitate dintr-un trunchi comun dezvoltat arborescent cu ramuri puţin deviate unele de altele.

Deformarea cristalelor este un alt domeniu în care dislocaţiile oferă o bază explicativă. Fenomenul esenţial este alunecarea, deplasarea unei părţi din cristal, a unui pachet peste altul, cu păstrarea coeziunii. Planul de alunecare este un plan reticular important iar direcţia de alunecare în acest plan corespunde unui şir reticular. Translaţia este determinată numai de acţiuni mecanice; datorită unui stress se formează pe această cale o dislocaţie care se transmite din aproare în aproape în întreg cristalul pînă la eliminare; în stadiul final un pachet din cristal a suferit o translaţie de dimensiuni atomice. Repetarea procesului pe acelaşi plan duce la deplasări importante.

Fenomenele de „îndoire" sînt explicabile prin translaţii de pachete juxtapuse sau prin migrarea dislocaţiilor de acelaşi semn pe suprafeţe de alunecare. De regulă translaţiile au loc pe mai multe plane paralele iar cristalul deformat este alcătuit din fîşii paralele, uneori lenticulare, care manifestă diferenţe de orientare optică . Exemple curente sînt deformările cristalelor de cuarţ, feldspaţi, mice, olivină.

O situaţie similară oferă benzile cotite, benzi „kink" (fig. 130), în care segmentele benzii sînt orientate în raport cu o axă. Astfel de benzi sînt frecvente în cristalele de piroxeni, amfiboli, mice, disten din roci care au suferit acţiuni dinamice. Mineralele care au suferit astfel de deformări tind să-şi egalizeze tensiunile interne prin formarea de limite subgranulare unde se concentrează dislocaţiile. Acest proces se petrece prin migrarea dislocaţiilor, răspindite neregulat, în întreg cristalul, spre un sistem de dislocaţii dispuse pe plane de alunecare. În acest proces dislocaţiile helicoidale joacă un rol important deoarece, aşa cum s-a menţionat, sînt capabile să se caţere, trecînd de pe o fîşie pe alta şi înlesnind stabilirea unei distribuţii regulate a dislocaţiilor cu energie mai scăzută a edificiului. Acest proces este comparabil întrucîtva cu recristalizarea şi este denumit *poligonizare* (fig. 131).

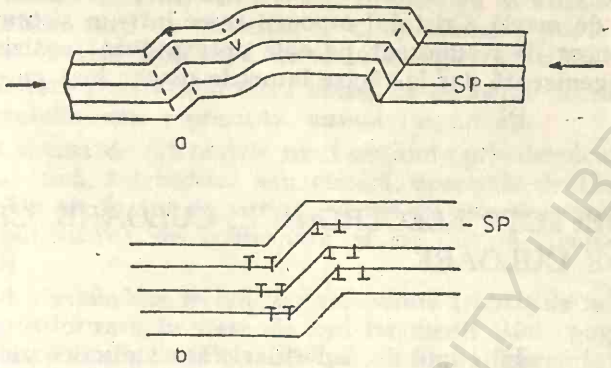


Fig. 130. Benzi „kink" (SP = plan de alunecare) [41].

Un fenomen înrudit cu alunecarea este formarea *maclelor mecanice.* Translația este în cazul acesta proporțională cu distanța la planul care rămîne în repaus. Deplasările planelor reticulare unele față de altele au aceeași mărime, de ordinul dimensiunilor atomice, și se continuă pînă ce se atinge un nou aranjament reticular, simetric structurii originale, conferind edificiului stabilitate; acesta este de fapt o *maclă.* Și în acest caz planul de maclă se consideră ca o imperfecțiune. Exemplul clasic este macla mecanică a calcitului, planul de maclă fiind $(01\bar{1}2)$.

O a treia cauză a formării maclelor este legată de transformări polimorfe în care modificația de temperatură scăzută prezintă înrudiri structurale cu rețeaua primitivă. Se formează prin răcire do-

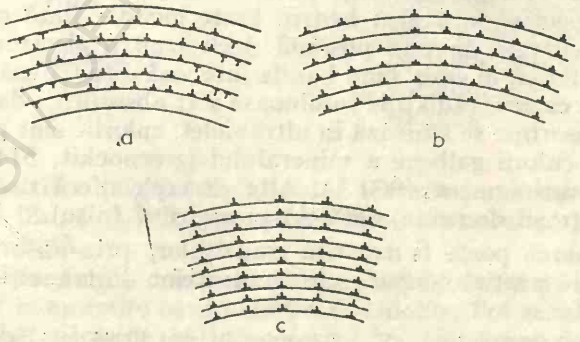


Fig. 131. Fenomene de poligonizare [41].

menii între care o parte din atomi prezintă continuitate, separate plin plane de maclă. Cristalul omogen trece într-un sistem de lamele orientate, ușor de recunoscut pe cale optică. Prin încălzire preparatul se omogenizează dar la răcire lamelele reapar însă cu o altă înfățișare.

D. DEFECTE ELECTRONICE. CULOARE, CENTRE DE CULOARE

Spectrul vizibil cuprinde radiații electromagnetice ale căror lungimi de undă variază de la 4000 Å (violet) la 7000 Å (roșu) sau, în lungimi de undă pe cm, de la 25 000 la 40 000 cm^{-1}. Energiile fotonilor corespunzători radiațiilor violete și roșii sînt 3,1 eV și 1,77 eV.* Acești fotoni interacționează cu electronii mărind energia acestora; în acest proces de absorbție a luminii rezidă proprietatea mineralelor de a transmite radiații ce le conferă prin transmisie colorația complimentară celei absorbite; mineralele apar colorate în aceste cazuri.

Culoarea apare deci ca o urmare a configurației electronice a edificiului cristalin, caracterizat prin anumite nivele de energie, deseori ca urmare a modificării unor componente în cîmp cristalin sau a fenomenelor de oxido-reducție a unora dintre elemente.

Trecînd de la aceste considerații foarte generale, să examinăm succesiv diferitele condiții în care un mineral este colorat.

● Energia electronilor într-un cristal este circumscrisă la domenii de lărgime variabilă, benzi de energie, separate prin domenii interzise. Orbitalii complet ocupați dintr-o bandă exclud excitarea electronilor respectivi în cadrul benzii, toate locurile fiind ocupate. Absorbția de energie nu este posibilă decît pentru electronii ce ocupă orbitali periferici, în cazul cînd banda interzisă este redusă, sub 3,5 eV. În astfel de cazuri, radiațiile luminoase sînt absorbite; dacă marginea benzii de absorbție se situează în ultraviolet, culorile sînt pure. 2,41 eV corespunde culorii galbene a mineralului (greenockit, 5140 Å), 2,5 eV la galben (auripigment 4960 Å). Alte exemple oferă realgarul, roșu, și cinabrul (roșu de rubin, 6000 Å) pirargiritul (roșu).

● Culoarea poate fi datorită tranzițiilor, prin absorbția luminii, între nivelele parțial ocupate ale elementelor de tranziție (grupa fie-

* Energia fotonului în eV se obține divizînd 12396 prin lungimea de undă în Angströmi.

rului, lantanide, actinide). În adevăr despicarea orbitalilor *d* ale elementelor primei serii de tranziție în cîmp cristalin poate determina diferențe de energie situate la nivelele energiei fotonilor.

Efectul este comparabil dacă astfel de elemente intră în constituția mineralelor sau reprezintă numai impurități.

Ținînd seama de diferențele mari obținute prin despicarea în coordinare octaedrică, tetraedrică sau cubică, spectrele de absorbție vor fi diferite. Un alt factor de variație a culorii este determinat de distorsiunile poliedrelor de coordinare și de natura liganzilor (O, S, F, Cl, H_2O).

În mod asemănător se iau în considerare tranzițiile între nivelele *f* ale pămînturilor rare, în stare de ioni trivalenți. Mai complicate sînt tranzițiile între configurațiile mixte *fd* ale ionilor bivalenți ai pămînturilor rare.

În toate aceste cazuri, ionii elementelor de tranziție acționează drept cromofori; este cauza cea mai frecventă a culorii mineralelor.

Cromoforii predominanți sînt Fe^{2+} și Fe^{3+} dar de asemenea ionii de Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni și Cu. Urmează exemple:

Ionul	*Culoarea*	*Mineralul*
Fe^{2+}	verde	smaragd
	verde	garnierit
Fe^{3+}	roz, roșu	calcit, cuarț, microclin
Cr^{3+}	verde-galben	corindon
	roșu	rubin
	verde	beril, smaragd
Ti^{3+}	albastru deschis	safir, disten
Mn^{2+}	roșu	corindon, rodonit, bustamit, spessartin
	galben	corindon sintetic
Mn^{3+}	verde	corindon
Cu^{2+}	verde	dioptaz

Spinelul cobaltifer $(Mg,Co)Al_2O_4$ este albastru; aceeași culoare are și willemitul $(Zn, Co)_2SiO_4$; în ambele minerale cobaltul este în coordinare tetraedrică.

● Imperfecțiunile cristalelor, impurități interstițiale sau vacanțe, pot constitui în anumite cazuri centre de culoare. Pot rezulta ca o consecință a abaterilor de la stoechiometrie. Un exces de potasiu în silvină îi conferă o culoare violetă, un exces de zinc în oxidul de zinc

îl colorează galben. Oxidul de zinc alb se colorează în galben prin încălzire; este un fenomen folosit în analiza pirognostică a mineralelor. Prin încălzire intervine o pierdere de oxigen, de unde excesul de zinc căruia se datorește culoarea galbenă.

S-a realizat experimental culoarea albastră a silvinei și halitului prin încălzirea acestora în vapori de metale alcaline care se depun pe suprafața cristalului. Acești atomi trec în ioni care se încorporează cristalului, iar electronii liberați difuzează în interiorul cristalului și sînt captați la nivelul vacanțelor ionilor de clor. Electronii ocupă astfel locul anionilor, ceea ce explică localizarea lor. O captură la nivelul vacanțelor anionilor poate avea loc și în timpul creșterii cristalului. Starea energetică a acestor defecte electronice nu depinde de natura elementului de care s-au desprins ci de structura cristalului, de configurația electronică a capcanei. Se consideră că energia acestor electroni se situează la nivelul benzilor interzise. Prin excitare cu lumină albă, energia electronului se va regăsi în banda interzisă. Ținînd seama de stările variate ale acestor electroni distribuiți în capcanele cristalului energia absorbită de aceștia va interesa o bandă de absorbție a cărei importanță depinde de numărul defectelor, adică al centrilor de culoare F corespunzători abaterii de la stoeihiometrie, excesului de ioni metalici. Astfel de benzi de absorbție, definind mărimea absorbției în funcție de frecvența radiației, nu au o dispoziție simetrică ci prezintă o coadă spre frecvențe mai înalte. În cazul cînd revenirea necesită un interval de timp, fenomenul este de *luminescență*. În unele cazuri electronii se găsesc în stare metastabilă în noua situație energetică; emisia se petrece treptat, vreme îndelungată: este fenomenul de *fosforescență*, care poate fi accelerat prin încălzire.

În capcanele cristalului se pot adăposti cîte doi electroni, formînd *centre de culoare* denumite F^0.

Excesul de anioni duce la vacanțe pozitive capabile să capteze goluri electronice; acestea sînt regiuni deficitare în electroni, considerate de asemenea defecte ale rețelei, denumite *centre V*. Și acestea pot avea stări energetice diferite, materializate în benzi cu mai multe maxime.

Electronul localizat într-o vacanță anionică se comportă de fapt ca un anion minuscul, deplasabil cu ușurință sub acțiunea luminii sau a cîmpului electric.

Centre de culoare se pot produce și prin iradiere; interacțiunea radiațiilor cu electronii de valență generează o pereche electron-gol care se materializează în formarea centrilor *F* și *V*.

O altă posibilitate de formare a centrilor F rezultă prin iradiere după schema

$$Cl^- + \text{energie} \rightarrow Cl + e$$

Electronul este captat de o vacanță anionică iar la cald se recombină cu atomi de clor.

Este frecventă iradierea mineralelor în mediul lor natural. Fluorina se colorează în violet sau verde, calcitul în albastru, verde, halitul în albastru. Prin agitație termică centrele de culoare sînt distruse prin reacțiile variate ale electronilor excitați; culoarea pălește sau dispare complet la cald. Este spectaculară decolorarea într-un cîmp electric care mobilizează electronii și golurile din capcane; în astfel de condiții culoarea albastră migrează spre anod.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.

DETERMINAREA STRUCTURII CRISTALELOR

Stabilirea structurii mineralelor reprezintă un ansamblu de operaţiuni extrem de complex. Ne vom limita în cele ce urmează la cîteva consideraţii generale. Determinarea are la bază fenomenele de difracţie a razelor X. Se folosesc radiaţii monocromatice obţinute cu anticatozi de cupru (CuK_α — 1,54 Å), de fier (FeK_α — 1,94 Å) şi altele.

Un fascicul paralel de raze X care cade pe un cristal excită atomii acestuia, care devin centre de emisie de raze X cu aceeaşi lungime de undă. Radiaţiile acestor centre atomice se propagă în toate direcţiile dar îşi însumează efectele numai în direcţiile în care diferenţele de drum sînt multipli ai lungimii de undă. O cale simplă de a preciza aceste direcţii se obţine considerînd că fascicolul este incident sub unghiul θ pe o familie de plane reticulare (hkl) avînd echidistanţa d_{hkl} (fig. 131A). În aceste condiţii fasciculul este difractat sub acelaşi unghi θ, adică se comportă formal ca un fascicul reflectat pe planele (*hkl*). Pentru a obţine reflexia este necesar ca valoarea lui θ să satisfacă relaţia stabilită de W. L. Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ (în care λ lungimea de undă a radiaţiei folosite iar n un număr întreg).

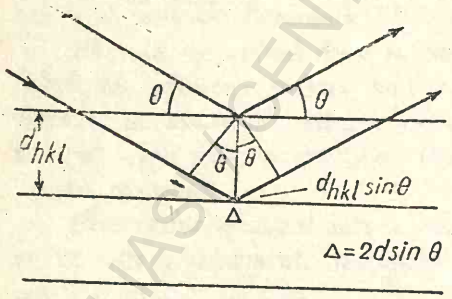


Fig. 131.A. „Reflexia" unui fascicul de raze X pe un sistem de plane reticulare d_{hkl}. Condiţia de reflexie $\Delta = n\lambda$.

La fiecare valoare a lui n corespunde o valoare a unghiului de incidenţă θ, definindu-se astfel ordinul reflexului. Rotind cristalul, se obţin o serie de reflexe de diferite ordine care corespund planelor reticulare din zona axei de rotaţie.

Cu dispozitivele moderne se pot obţine cu o singură ajustare a cristalului un mare număr de imagini de difracţie. Intensităţile fasciculelor difractate se măsoară din gradul de înnegrire a înregistrărilor fotografice sau direct în contor.

Cu aceste elemente, dispoziţia reflexelor în raport cu orientarea cristalului, adică localizarea planelor reticulare în reţeaua reciprocă precum şi intensităţile corespunzătoare, se poate realiza determinarea formei şi dimensiunilor celulei elementare, grupul spaţial şi coordonatele atomilor.

Analiza presupune cunoaşterea prealabilă a naturii şi numărului de atomi în celula elementară; aceste date pot fi calculate din formula chimică a substanţei, din densitatea acesteia şi din volumul celulei obţinut din determinările roentgenografice. Numărul Z calculat cu aceste date redă numărul de unităţi ale formulei chimice în celula elementară, de exemplu $Z = 4ZnS$.

Cu instrumentele actuale perfecţionate, de tipul camerei de precesie, reflexele corespunzătoare fiecărui plan reticular sînt dispuse nedeformat după reţeaua reciprocă. Se determină din poziţia reflexelor cu indici simpli constantele reţelei a_0, b_0, c_0, α, β, γ. Precizia atinsă astăzi este foarte mare, abaterile de ordinul zecimii de miime din Å pentru lungimi, şi de ordinul minutelor pentru unghiuri.

Din ansamblul reflexelor în reţeaua reciprocă se notează cele absente, adică extincţiile, ceea ce permite determinarea tipului reţelei Bravais, prezenţa şi natura axelor şi planelor de simetrie. Vom insista asupra acestui din urmă punct.

Să considerăm o celulă primitivă şi setul de plane reticulare (hkl) care o traversează. Într-o celulă plană (hk), şirurile hk interceptează axele la distanţele h/a şi k/b; ochiul reţelei cuprinde $h + k$ astfel de şiruri (fig. I.4). Generalizînd, în reţeaua tridimensională numărul de plane reticulare (hkl) este $k + k + l$.

În celula centrată intern, situaţia este neschimbată dacă numărul $h + k + l$ este par, deoarece unul din aceste plane va trece prin centrul celulei care este un nod al reţelei. Dacă însă $h + k + l$ este impar nodul central rămîne în afara acestor plane (hkl) cu aceeaşi echidistanţă. Astfel de plane (hkl) nu există şi nu pot fi detectate; reflexele respective nu apar: este fenomenul de extincţie care are loc numai pentru celula centrată intern. Centrarea celulei se manifestă roentgenografic prin extincţia reflexelor hkl pentru care $h + k + l$ este un număr impar.

Celulele Bravais A, B şi C sînt centrate pe o faţă: (100), (010) sau (001). Pentru celula C planele (hkl) intersectează muchiile a şi b la distanţele h/a şi k/b; în cazul cînd $h + k = 2_n$, adică este un număr par, unele plane ale setului vor include şi nodul din centrul bazei. Dimpotrivă, pentru $h + k$ impar astfel de plane reticulare nu există; reflexele respective vor fi stinse. De unde posibilitatea de a sesiza o celulă cu faţă centrată. Condiţiile de extincţie sînt

A	$k + l$ impar
B	$h + l$ impar
C	$h + k$ impar

Pentru celula Bravais F cu toate feţele centrate, toate aceste condiţii trebuie îndeplinite, ceea ce echivalează cu condiţia $h + k + l$ impar.

Pentru celula hexagonală primitivă nu sînt de semnalat extincţii sistematice; dacă însă celula este triplă, avînd caracter romboedric, se observă reflexe numai pentru $h + k + l = 3n$ sau $h - k + l = 3n$.

Determinarea grupului spaţial implică cunoaşterea naturii axelor şi planelor de simetrie. Acestea pot fi recunoscute, de asemenea, prin prezenţa sistematică a reflexelor, după cum urmează:

Clasa reflexelor	*Condiţia existenţei reflexului*	*Natura şi simbolul operatorului*	
$hk0$	$h = 2n$	plan de simetrie cu alunecare $\parallel$ (001)	a
	$k = 2n$		b
	$h + k = 2n$		n
	$h + k = 4n$		d
$0kl$	$k = 2n$	plan cu alunecare $\parallel$ (100)	b
	$l = 2n$		c
	$k + l = 2n$		n
	$k + l = 2n$		d
$h0l$	$h = 2n$	plan cu alunecare $\parallel$ (010)	a
	$l = 2n$		c
	$h + l = 2n$		n
	$h + l = 4n$		d

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Clasa reflexelor	*Condiția existenței reflexului*	*Natura și simbolul operatorului*
hkl	$h = 2n$	plan de simetrie cu alunecare $\parallel (110)$ *c*
	$l = 2n$	*b*
	$h + k = 2n$	*n*
	$2h + l = 4n$	*d*
00l	$l = 2n$	axă helicoidală paralelă cu *c* 2_1, 4_2, 6_2
	$l = 3n$	3_1, 3_2, 6_2, 6_4
	$l = 4n$	4_1, 4_3
	$l = 6n$	6_1, 6_3
h00	$l = 2n$	axă helicoidală paralelă cu *a* 2_1, 4_2
	$l = 4n$	4_1, 4_3
0k0	$k = 2n$	axă helicoidală paralelă cu *b* 2_1, 4_2
	$k = 4n$	4_1, 4_3
hh0	$h = 2n$	axă helicoidală paralelă cu [110] 2_1

Întrucît difracția razelor X nu permite distincție între prezența sau absența centrului de simetrie, nu pot fi discriminate pe această cale decît 11 grupe punctuale (clasele Friedel) din totalul de 32. Această dificultate poate fi deseori înlăturată prin folosirea caracterelor morfologice sau a unor proprietăți fizice caracteristice grupelor acentrice care înlesnesc determinarea grupului punctual. Plecînd de la acesta și de la axele și planele de simetrie identificate se ajunge în final la stabilirea grupului spațial.

De observat însă că prin folosirea exclusivă a datelor roentgenografice, determinarea univocă a grupului spațial nu este posibilă decît pentru 58 dintre acestea. Pentru celelalte, setul de date roentgenografice corespunde fiecare la două sau trei grupuri spațiale.

Cunoscînd într-o structură natura și coordonatele atomilor se pot calcula intensitățile fasciculelor difractate folosind factorul de structură

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\,2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

j desemnînd atomii componenți, iar F o mărime complexă, factorul de structură ce posedă atît amplitudine cît și fază.

Dar din intensitatea observată experimental nu se pot calcula coordonatele atomilor deoarece nu se cunosc fazele radiațiilor emise de atomii structurii și care sînt cuprinse în expresiile $e^{i\,2\pi(hx+ky+lz)}$ De aceea determinarea structurii este o operație mai complicată, care comportă moduri de rezolvare diferite de la caz la caz.

Pentru structurile unor substanțe avînd compoziție simplă. de exemplu AX, și simetrie cubică este relativ ușor, pe baza datelor menționate mai înainte, să se elaboreze un model adecvat, bazat pe împachetările posibile ale atomilor constituenți de formă sferică. Cu acest model se calculează intensitățile reflexelor, obținute a căror concordanță cu datele experimentale confirmă justețea modelului.

În general este posibilă construirea unui model și prin distribuția atomilor componenți între seturile de puncte echivalente ale grupului spațial. Este în esență o problemă de corelarea numărului punctelor echivalente permise de simetria grupului spațial și numărul de atomi de același fel conținuți în celula elementară. Concordanța între aceste mărimi este foarte restrictivă și reduce mult numărul posibilităților, permițînd formularea unui model sau a unui număr mic de modele.

În elaborarea unui model, și numărul de coordinare poate fi foarte util, precizînd numărul de atomi care înconjoară un partener.

Odată modelul ales, trebuie confruntate intensitățile reflexelor observate (după efectuarea a diferite corecții de rutină) cu cele calculate prin factorul de structură. Notînd cu F_{obs} și F_{calc} valorile absolute ale acestor mărimi și cu Σ suma tuturor datelor observate și calculate, mărimea

$$R = \frac{\Sigma\,||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\Sigma\,|F_{obs}|},$$

denumită *indice de discrepanță*, este o măsură a valorii modelului. Pentru $R \approx 80\%$ modelul este inaceptabil; la $R \sim 20\%$ structura este probabil corectă și se poate trece la îmbunătățirea sa prin modificarea sistematică a coordonatelor sau introducerea unor factori de corecție prin procedee matematice laborioase executate astăzi pe calculator. În cazul cînd toate încercările nu permit reducerea valorii lui R sub 25—30 aceasta poate însemna că numai o parte din configurația structurală este corectă.

În mod general relația între structură și imaginea de difracție este dată de transformarea Fourier prin care intensitatea unui reflex corespunzător unui punct din rețeaua reciprocă poate fi exprimată prin o sumă de termeni, fiecare produs al unei amplitudini cu o funcție trigonometrică a cărei semnificație este de a modula faza amplitudinii; această sumă este o serie Fourier. Determinarea transformatei Fou-

rier adică a mărimilor $F_{hkl} = \Sigma f_j e^{-i\,2\pi\,(hx + ky + lz)}$ nu este posibilă în principiu, deoarece intensităţile reflexelor corespund numai valorii amplitudinilor modulate, fiind necesară însă şi cunoaşterea fazei respective. Această dificultate esenţială poate fi evitată în numeroase cazuri. Astfel pentru substanţele ce conţin un număr redus de elemente dintre care unele sînt elemente grele, faza poate fi determinată, deoarece unda difractată de atomii grei predomină şi există tendinţa ca întreaga colectivitate de atomi să dea aceeaşi fază ca elementele grele. Se construieşte deci un prim model care poate fi treptat ameliorat.

Sînt cunoscute în ultimul timp şi relaţii generale care permit rezolvarea structurii şi în cazuri generale.

În toate aceste situaţii determinarea structurii se realizează prin calcularea curbelor de egală intensitate electronică îndesite în jurul poziţiilor atomilor mai grei evidenţiaţi astfel cu uşurinţă. Pentru atomii uşori sînt puţine curbe izoelectronice prin care să se localizeze aceste elemente. În particular protonii nu pot fi localizaţi prin difracţia razelor X; s-au creat însă alte tehnici prin care şi acest aspect al structurii poate fi soluţionat.

Alte informaţii importante pot fi obţinute folosind serii Fourier ale căror coeficienţi sînt patratele amplitudinilor. Prin această metodă datorită lui Patterson se obţin date care privesc poziţiile relative ale unor perechi de atomi.

Menţionăm că se obţin imagini de difracţie şi cu fascicule de electroni, protoni sau neutroni, tehnici care oferă în unele cazuri posibilităţi interesante de determinare a structurii cristalelor.

BCU IAŞI / CENTRU JUDEŢEAN

V.
SPECTROSCOPIA SOLIDULUI

Atomii izolaţi sînt caracterizaţi prin nivele energetice bine definite, calculate din datele spectrelor de emisie şi de absorbţie, a căror linii corespund tranziţiilor permise între nivele. Făcînd parte din o reţea cristalină, atomul este supus acţiunii celor învecinaţi, capabili să perturbe configuraţia sa electronică. Perturbaţiile depind de simetria punctuală a poziţiei sale, de suprapunerea orbitalilor săi cu unii din orbitalii atomilor învecinaţi, de tăria cîmpului cristalin ş.a.

În cristale, nivelele energetice ale atomilor se modifică; energia electronilor periferici se incadrează în benzi de energie, degenerarea unora se pierde prin despicare. Configuraţia energetică este sub influenţa factorilor locali. Pentru impurităţi, atomi străini prea îndepărtaţi unii de alţii pentru a se putea influenţa reciproc, afirmaţia este valabilă în sensul său strict. În cazul componenţilor reţelei, perturbarea locală se propagă cu regularitate şi se regăseşte pretutindeni în cristal.

Studiul nivelelor de energie este în măsură să furnizeze o gamă largă de informaţii privind configuraţia atomilor, legăturile ce se stabilesc între ei în cristal. Aceste informaţii pot fi extinse cercetînd spectrele obţinute sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, capabil să provoace inversarea spinilor şi să ofere în acest fel posibilitatea unor tranziţii prin introducerea de noi stări de energie.

Constituite din protoni şi neutroni, nucleele sînt structuri extrem de complexe, în care individualitatea nucleonilor se pierde; sarcinile electrice pozitive, sub formă de mezoni delocalizaţi, asigură legături trainice între neutroni care îşi schimbă mezonii la intervale de 10^{-16} secunde; nucleele par astfel formate din neutroni şi protoni. În unele modele, nucleele au o structură foarte stabilă în pături. Comportarea

lor poate fi descrisă analog configurațiilor electronice și este caracterizată în mod asemănător, dar nu identic, prin numere cuantice. Fără a intra în detalii, remarcăm că nucleele prezintă momente magnetice cu excepția acelora care au un număr par de neutroni și de protoni. Valoarea maximă a spinului nuclear este 9/2. Magnetonul nuclear este de 2000 ori mai mic decît magnetonul electronului, deoarece masa protonului este mai mare în aceeași proporție.

O particularitate a unor nuclei este forma lor, deosebită de cea sferică, ca elipsoid alungit sau turtit; această situație se corelează cu diferențierea sarcinilor electrice, care se prezintă ca un cuadrupol.

Datele menționate sînt suficiente pentru a înțelege că în cîmp cristalin apar interacțiuni care, modificînd configurația electronică, modifică de asemenea proprietățile electrice și magnetice ale nucleului.

Unii nuclei pot fi excitați prin radiații γ avînd lungime de undă bine definită, luînd naștere *nuclei izomeri*. Energia de excitație, determinată experimental, este o sursă de informații asupra influenței cîmpului cristalin și deci asupra detaliilor structurale ale cristalului.

Pentru cercetările mineralogice sînt importante fenomenele de rezonanță magnetică nucleară și efectul Mössbauer.

Toate aceste posibilități de cercetare structurală sînt grupate în *spectroscopia solidului*. Metodele folosite, dezvoltate în ultimele trei decenii, interesează un larg evantai de frecvențe. Dezvoltarea acestor metode este urmarea progresului realizat de teoriile cuantice privind structura electronică a solidelor, a structurii nucleelor, a interacțiunilor variate care au loc, în cîmp cristalin, între electroni și între electroni și nucleele atomilor. Folosind spectroscopia solidului se rezolvă probleme privind legăturile chimice, despicarea termenilor în cîmp cristalin, transferul de sarcină între ioni, culoarea și policroismul mineralelor, distribuția elementelor între diferite poziții, stările de ordine-dezordine, valența elementelor, localizarea protonilor.

A. SPECTRE DE ABSORBȚIE OPTICĂ

Absorbția radiațiilor luminoase în minerale este o sursă de informații despre nivelele energetice ale atomilor în cîmp cristalin. Sînt accesibile prin aceste metode de investigație metalele de tranziție cu nivele *d* și *f* incomplet ocupate. Răspîndirea în minerale a elementelor

din grupa fierului și a lantanidelor justifică interesul pentru măsurarea absorbției radiațiilor luminoase.

Fenomenele de absorbție optică sînt determinate de transferul electronilor pe orbitali cu energie superioară, ceea ce implică creșteri de energie de mărimea energiei fotonilor corespunzători spectrului vizibil; de fapt tranzițiile interesează un domeniu mai larg de radiații decît cele vizibile, incluzînd și parte din spectrul ultraviolet și infraroșu apropiat. Cu aparatura în uz, intervalul se extinde între 4000 și 25 000 Å.

În cazul simplu al ionului Ti^{3+}, cu un singur electron t_{2g}, acesta poate fi transferat pe orbitalul liber e_g cu energie mai ridicată; energia necesară E este a unui foton $h\nu$, frecvența radiației fiind $\frac{E}{h}$. Transferuri mai complexe se petrec în cazul ionilor Mn^{3+} localizați în poliedre de coordinare deformate; în piemontit, acești ioni împreună cu ioni de Fe și Al sînt înconjurați de 6 ioni de oxigen formînd poliedri de coordinare octaedrică comprimați după axă cuaternară sau posedînd numai simetrie centrică. În alte poziții sînt înconjurați de 4 ioni de oxigen și de doi oxidrili. În aceste condiții t_{2g} și e_g au energii deosebite pentru fiecare situație.

Spectrele de absorbție optică formează baza experimentală pentru determinarea nivelelor de energie ale electronilor pe orbitali d.

Energiile se măsoară în ergi, unitate prea mare pentru energia fotonilor spectrului vizibil. În aceste cazuri se folosește electron-voltul $1eV = 1{,}602 \cdot 10^{-12}$ ergi. Energia fotonilor în regiunea spectrului vizibil variază între 1,5—3 eV. Alte unități folosite în studiile de absorbție optică sînt frecvența radiației în herzi, lungimea de undă în cm sau Å și numărul de unde pe centimetru; $1\ cm = 1{,}24 \cdot 10^4$ eV. În cazul corelării cu degajare de energie în reacții chimice se folosește caloria.

Curba experimentală redă absorbția în funcție de lungimea de undă a radiației. Mărimea absorbției, măsurată cu spectrofotometre, se exprimă în moduri variate, după cum se corelează intensitatea fasciculului incident cu a celui emergent. Legea lui Beer—Lambert formulează relația generală $I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$, în care α este coeficientul de absorbție iar d grosimea preparatului. În spectroscopia de absorbție se preferă următoarele formulări: transmisia $T = \frac{I}{I_0}$; absorbția $A = 1 - T$; densitatea optică $D_O = \lg \frac{I_0}{I}$, coeficientul de extincție $\alpha = \lg \frac{I_0}{I} / d$. Transmisia variază de la 0 la 1, pentru $T = 0$ și respectiv $I = I_0$. Valoarea densității optice este $D_O = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T}$ (unde

T este transmisia. De regulă spectrofotometrele sînt calibrate pentru valori ale densității optice cuprinse între 0 și 2; valoarea 0 corespunde la $T = 1$, iar $D_0 = 2$ la $T = 1/100 = 1\%$, adică la cristale opace; pentru valoarea intermediară $D_0 = 1$ transmisia este 1/10 adică 10%.

Radiațiile electromagnetice sînt oscilații transversale pe direcția de propagare, definite prin vectori electrici și magnetici perpendiculari între ei. Planul care conține direcția de propagare și vectorul electric este planul de oscilație, iar cel perpendicular este planul de polarizare. În lumina naturală, domeniu al radialiilor electromagnetice (1.000—7.000 Å) vectorul electric și cel magnetic asociat se găsesc în orice azimut; în lumina polarizată acești vectori au o poziție definită în planul transversal. În cristalele birefringente fasciculul incident de lumină naturală se descompune în două fascicule care se propagă cu viteze diferite și au planele de oscilație perpendiculare între ele. Radiația care se propagă după unul din axele indicatricei, de exemplu γ, se descompune în raze care oscilează după direcțiile α și β. Reținînd cu analizorul una din acestea, este posibil să cercetăm absorbția aceleia al cărui vector electric este dispus după α sau β. Interacțiunea cîmpului electric al radiației cu structura electronică în direcția vectorului electric consistă în polarizarea atomilor cu formare de dipoli al căror cîmp se opune cîmpului electric al radiației luminoase, reducînd viteza sa de propagare iar în cazul elementelor de tranziție și în modificarea stărilor de energie, diferențiat după dispoziția acestor atomi în raport cu vectorul electric: este fenomenul de *policroism*. Corelarea policroismului cu structura se va exemplifica mai departe.

Prin spectroscopie de absorbție se cercetează atît tranzițiile între orbitalii generați prin despicare cît și acelea care au loc prin transfer de electroni între ioni diferiți, ca urmare a reacțiilor foto-chimice de oxido-reducere, de exemplu $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$, $Mn^{2+} \rightleftarrows Mn^{3+}$, $Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+}$.

Maximele pe curbele de absorbție sînt marcate prin vîrfuri abrupte sau curburi puțin pronunțate. Intensitatea absorbției corespunde înălțimii vîrfului sau curburii. Lărgimea la jumătate din înălțime definește dispersia energiei tranziției.

Distanța între ionii centrali și liganzi variază în oarecare măsură datorită agitației termice care provoacă în primul rînd vibrații în jurul poziției medii a particulelor; în aceste condiții cîmpul cristalin nu este constant. În cazurile în care nivelele energetice între care se petrece tranziția nu sînt influențate de cîmpul cristalin, banda va fi îngustă; dacă panta curbei care redă variația energiei orbitalilor în funcție de intensitatea cîmpului cristalin este apreciabilă, tranzițiile vor fi caracterizate prin energii variabile; cristalul va absorbi fotoni cu frecvențe situate într-un interval. Absorbția va avea caracter de

bandă, de unde lărgimea buclei de absorbție. Este posibil, pentru aceleași motive, ca două maxime învecinate să se contopească.

Spectrele de absorbție optică reprezintă intensitatea absorbției în funcție de lungimea de undă a radiației. Se disting pozițiile maximelor de absorbție, intensitatea acestora (măsurată prin înălțimea benzii sau prin aria care o mărginește) și lărgimea benzii la jumătate din înălțimea sa, semnificînd dispersia absorbției.

Ionul liber manifestă o serie de stări spectroscopice care se diferențiază între ele prin distribuția electronilor pe orbitalii posibili. Elementele de tranziție cu d^n și respectiv d^{10-n} electroni arată similitudini ale stărilor. În cîmp cristalin are loc despicarea energiei orbitalilor degenerați din nivelele interne incomplet ocupate. Nivelele de energie devin foarte numeroase dar reguli de selecție limitează tranzițiile între ele.

Regulile de selecție se bazează pe studiul probabilității tranziției între două stări spectroscopice, de care depinde intensitatea absorbției. Tranzițiile prin care se modifică numărul electronilor desperechiați au o probabilitate foarte redusă. Tranziții pot avea loc numai între stări cu aceeași multiplicitate de spin. Cuplarea spin-orbită permite însă și realizarea unor astfel de tranziții, puțin numeroase, și are ca rezultat o slabă absorbție.

Sînt de asemenea interzise trànzițiile care implică redistribuirea electronilor într-un înveliș cuantic, de pildă între diferitele stări ale unei configurații d^n.

Reamintim că ionii orbitalilor d au același semn iar ai orbitalilor p au semn opus. Probabilitatea transferului între starea fundamentală g și cea excitată e este

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_g \mu_x \Psi_e \, \mathrm{d}_x$$

unde Ψ_g și Ψ_e sînt funcțiile de undă ale electronului pe cei doi orbitali iar μ_x este momentul de dipol în direcția de oscilație a vectorului electric al radiației polarizate. Probabilitatea are o valoare importantă numai dacă orbitalii au paritate diferită; tranzițiile între orbitalii d sînt interzise, dar sînt permise între orbitalii d și p. Observarea curentă a tranzițiilor $t_{2g} \rightleftarrows e_g$ între orbitali d arată că un astfel de transfer se poate realiza prin suprapunerea temporară, incidentală a orbitalilor $3d$ și $4p$, avînd ca rezultat însă benzi de absorbție puțin intense, corespunzătoare tranzițiilor între nivelele d, pe această cale ocolită, de probabilitate redusă. De fapt absorbțiile corespunzătoare sînt de 100 ori mai slabe comparativ cu cele permise de regulile de selecție. Acestea sînt de înțeles în sens probabilistic și existența tranzi-

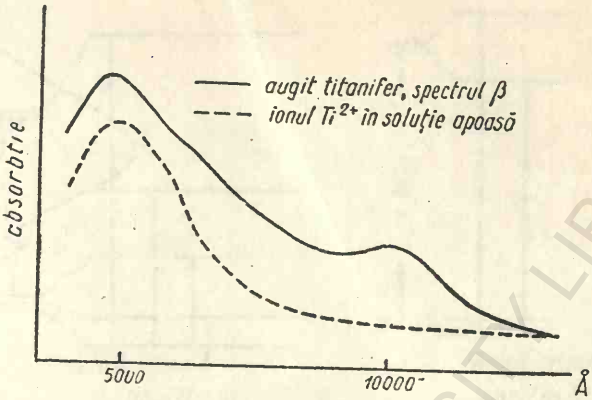


Fig. 132. Spectrul de absorbție al augitului titanifer [10].

țiilor interzise își găsește explicație satisfăcătoare în lipsa de rigiditate a configurației electronice și structurale în permanentă schimbare.

Din spectrele de absorbție optică se poate deduce uneori valența elementului de tranziție precum și simetria punctuală a poziției sale. Augitele titanifere au culoare roșcată; spectrul (fig. 132) arată o bandă la 4.500 Å și o alta la 10 000 Å. Prima este datorită ionilor de titan trivalent, cea de a doua ionilor feroși. Titanul se găsește în acest mineral ca ion trivalent; de altfel ionul Ti^{4+} nu posedă electroni *d* și în consecință nu absoarbe în spectrul vizibil.

În olivinele manganifere — fayalit, knebelit, tefroit — este clară descreșterea continuă a absorbției pentru spectrul γ în infraroșul apropiat (Fe^{2+}!) odată cu deplasarea benzii (fig. 133). Banda este datorită ionilor feroși și caracterizează fayalitul. Tefroitul curat nu mai absoarbe în această regiune a spectrului. Observînd că atomii de fier ocupă îndeosebi pozițiile M_2 din structura olivinei, reiese preferința ionilor Mn^{2+} pentru aceleași poziții.

Spectrul bronzitului oferă benzi de absorbție diferențiate ca intensitate după α, β și γ (fig. 134). Banda principală se situează la 9 000 Å, iar valori reduse ale intensității revin picurilor între 4500 și 5000 Å. O bandă largă puțin intensă se găsește la 19 000 Å în domeniul infraroșu. Ortoferosilitul dă un spectru asemănător dar cu benzi mai pronunțate pentru spectrele β și γ la 9 000 Å.

Calculate cu aceste date, nivelele de energie pun în evidență o diferențiere a stării în cele două poziții M_1 și M_2. Banda principală cuprinde tranzițiile între nivelele extreme (9 000 Å), iar banda la

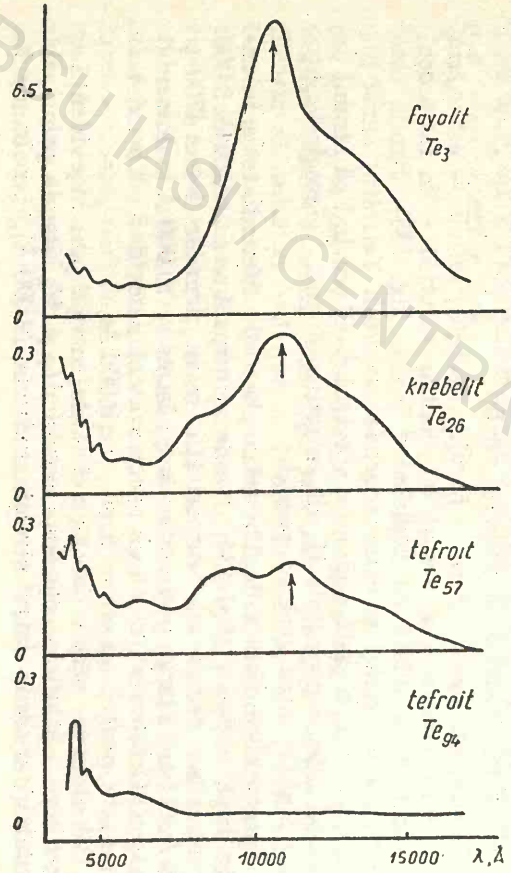


Fig. 133. Spectrele optice ale fayalitului, fayalitului manganifer (knebelit), tefroitului.

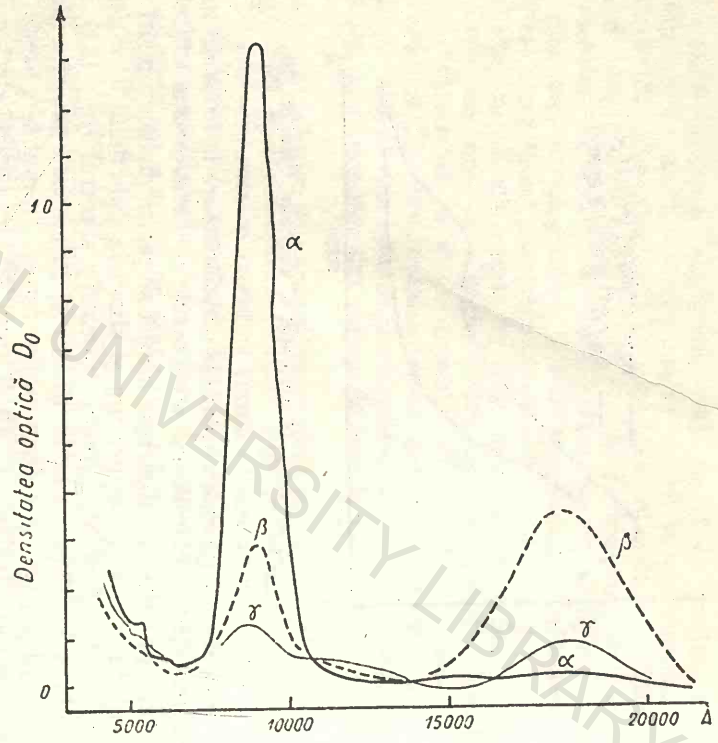


Fig. 134. Spectrul de absorbție optică al bronzitului [10].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

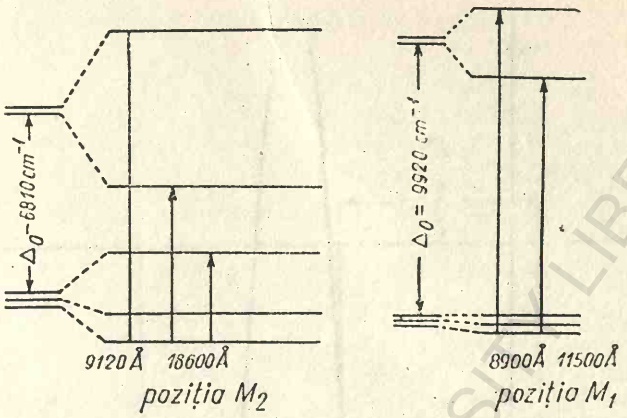


Fig. 135. Tranzițiile corespunzătoare ionilor de fier în pozițiile M_1 și M_2 observate în spectrul piroxenilor ortorombici [10].

19 000 Å cuprinde tranziții între nivelele cele mai scăzute de energie t_{2g} și e_g corespunzătoare poziției M_2 (fig. 135).

Spectrele α și γ ale grüneritului cuprind benzi largi cu umere, între 10 000 și 12 000 Å iar spectrul β bandă foarte intensă în același domeniu (fig. 136). Sînt patru poziții în care se găsesc localizați ionii Fe^{2+}: pozițiile M_1, M_2, M_3 de coordinare octaedrică și poziția M_4 puternic deformată, cu simetria acentrică C_{2v}. Intensitatea deosebit de importantă a absorbției în direcția de oscilație β se corelează cu alinierea ionilor feroși după direcția axei b (fig. 237). Această bandă se regăsește și la cummingtonite dar intensitatea este mult redusă datorită prezenței și a ionilor de magneziu în pozițiile M_1, M_2 și M_3

Între atomii învecinați ai unei structuri pot avea loc transferuri de electroni, mai importante fiind schimburile în reacțiile fotochimice de oxido-reducere, de exemplu $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$. Prin absorbție de radiații, ionii de fier trivalenți pot capta un electron provenind de la un ion de fier bivalent. Benzile de absorbție situate de regulă în ultraviolet se extind și în domeniul vizibil, conferind mineralului o anumită colorație. Prezența unui element în diferite stări de valență este o împrejurare favorabilă pentru astfel de schimburi de electroni. În minerale se produc frecvente transferuri în prezența ionilor de Fe, Mn, Ti cu valențe diferite. Intensitatea benzilor de absorbție este de sute de ori mai mare decît a tranzițiilor între orbitalii $3d$ ai ionilor metalelor de tranziție. Efecte remarcabile de policroism au fost obser-

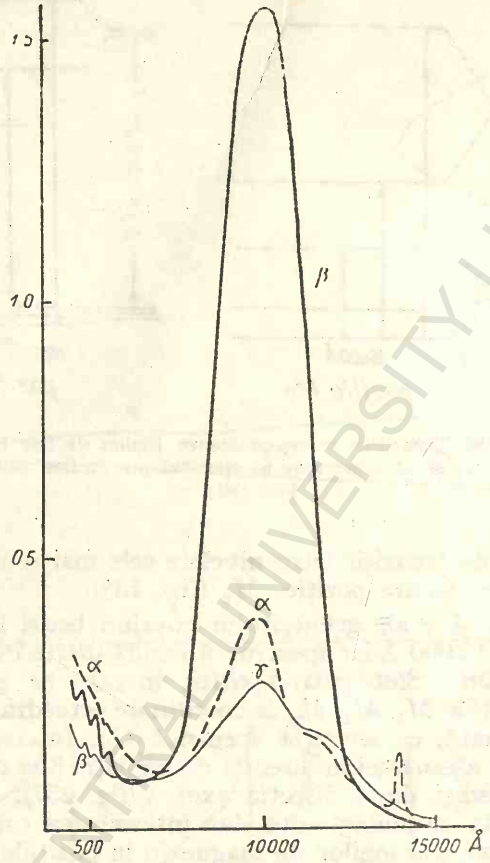


Fig. 136. Spectrul de absorbție optică al grunueritului [10].

vate datorită schimbului de electroni, favorizat de alternanța, în anumite direcții, a ionilor metalelor de tranziție cu valențe deosebite.

În spectrul ortopiroxenilor culoarea verzuie după β și γ este datorită ionului feros. Culoarea roșcată în spectrul α nu poate fi explicată pe această cale. Culoarea este mai accentuată în varietățile aluminoase ce conțin și fier trivalent, cu absorbție intensă pentru radiațiile albastre și verzi. În structura ortopiroxenilor ionii Fe^{2+} preferă poziția M_2 în timp ce poziția M_1 este ocupată de Mg,

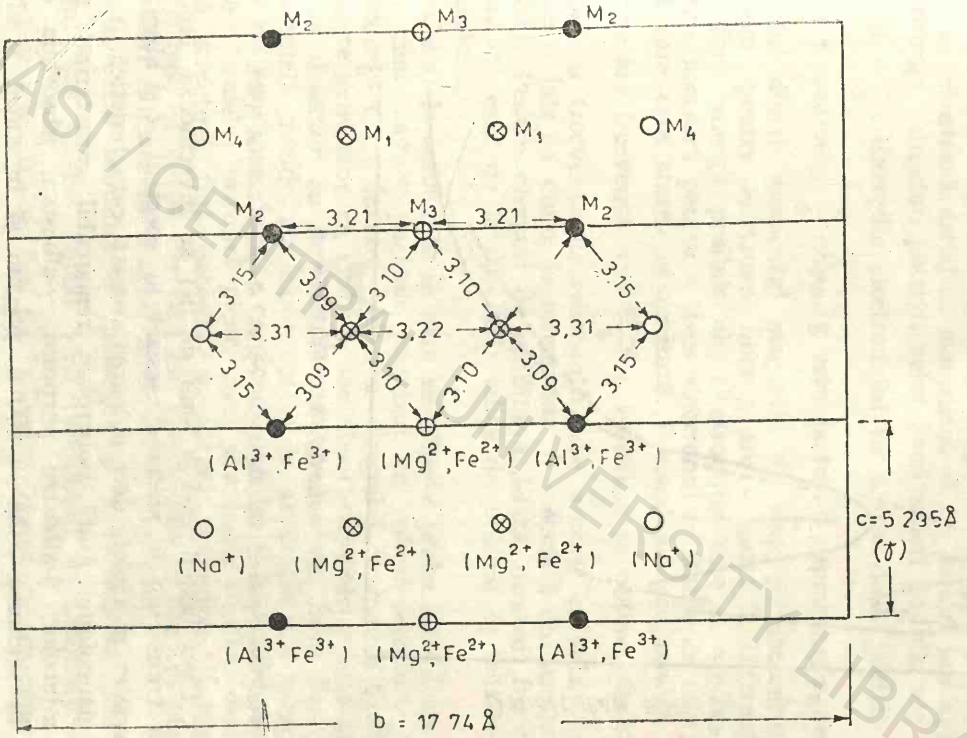


Fig. 137. Poziţiile M_1, M_2, M_3 şi M_4 cu distribuţia ionilor în structura glaucofanului; proiecţie pe planul (100) [10].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

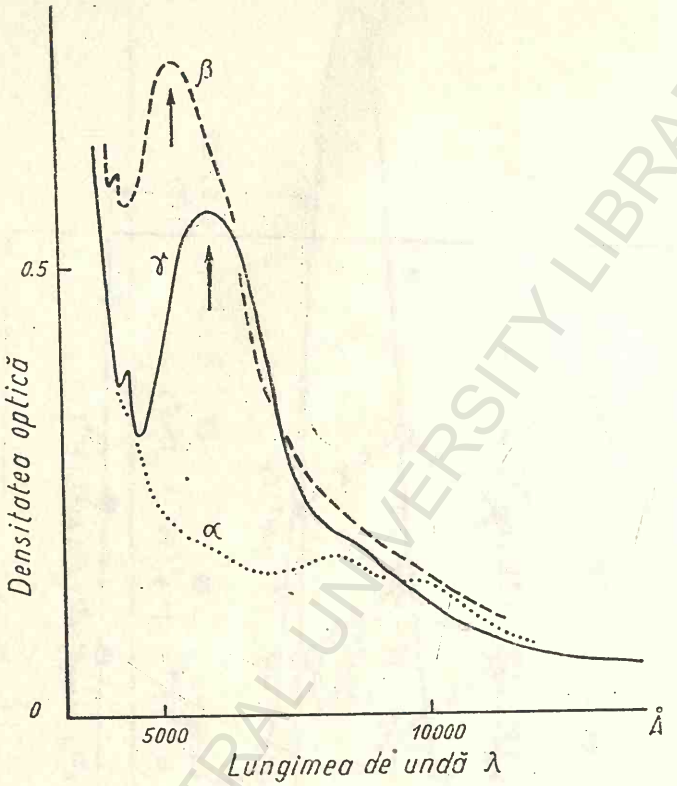


Fig. 138. Spectrul de absorbție optică al glaucofanului [10].

Al, Fe^{3+}. De-a lungul axei *b* ionii de fier se învecinează, ceea ce ușurează transferul de electroni sesizat în spectrul α și absorbție în ultraviolet și violet, deci culoarea roșcată caracteristică.

Și glaucofanul arată policroism remarcabil caracterizat prin schema α-incolor, β-albastru purpuriu, γ-albastru. Absorbția este intensă în regiunea 5 000—6 000 Å. precum și în violet și ultraviolet. În structura glaucofanului ionii Fe^{2+} se găsesc în pozițiile M_1 și M_3 iar ionii Fe^{3+} predomină în pozițiile M_2 (fig. 137). Ionii feros și feric se aliniază în direcția axei *b* după care vibrează cîmpul electric.

B. REZONANȚA MAGNETICĂ ELECTRONICĂ

Electronul manifestă moment magnetic de spin. În cîmp magnetic se orientează astfel ca momentul să fie paralel sau antiparalel cu direcția cîmpului, potrivit celor două valori posibile ale spinului $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$. Energiile electronului în aceste două poziții sînt diferite și anume $\pm\frac{1}{2} gH\mu_B$. g este factorul giromagnetic definit ca raportul dintre momentul magnetic de spin și momentul cinetic de spin; pentru electronul liber g are valoarea 2. Diferența între cele două energii posibile ale electronului este $\Delta = gH\mu_B$ și este energia necesară pentru a trece electronul în starea de energie ridicată care este starea sa excitată. Fotonul $h\nu$ care posedă această energie are frecvența $\nu = \frac{gH\mu_B}{h}$. Pentru a se obține absorbția radiației cu frecvența de rezonanță este necesar ca substanța să se găsească într-un cîmp de intensitate H calculată din formula menționată. Pentru cîmpuri de ordinul a 10 000 oersted, frecvența de rezonanță este de 28 000 MHz adică de ordinul de mărime al microundelor.

Cutia de rezonanță în care se găsește proba este dispusă între polii unui magnet puternic prevăzut cu bobină reglabilă, capabilă să sporească cu încetul valoarea cîmpului H. Pentru iradiere se folosește generator cu clistron, iar absorbția undelor este asigurată de un detector cu amplificator și înregistrată. Spre deosebire de substanțele lichide ale căror curbe de absorbție sînt caracterizate prin maxime bine definite ca picuri alungite și foarte înguste, spectrele cristalelor prezintă picuri largi sau bucle turtite, care manifestă structură fină datorită maximelor secundare. Înregistrarea poate reda și curba derivată cu valori nule în dreptul maximelor și valori ridicate în dreptul infexiunilor (fig. 139).

În cazul atomilor de hidrogen și a elementelor pentru care spinul este $\frac{1}{2}$, sînt numai două posibilități de orientare în cîmp magnetic, $\theta = 0°$ și $\theta = 180°$. Pentru starea de energie scăzută $\left(m = +\frac{1}{2}\right)$ vectorul este orientat în sensul cîmpului; starea excitată corespunde poziției antiparalele. Energia acestor stări este $-\mu_B H$ și $+\mu_B H$, de unde $h\nu = 2\mu_B H$. De fapt valoarea cîmpului magnetic este puțin diferită de aceea a cîmpului exterior aplicat, datorită influenței

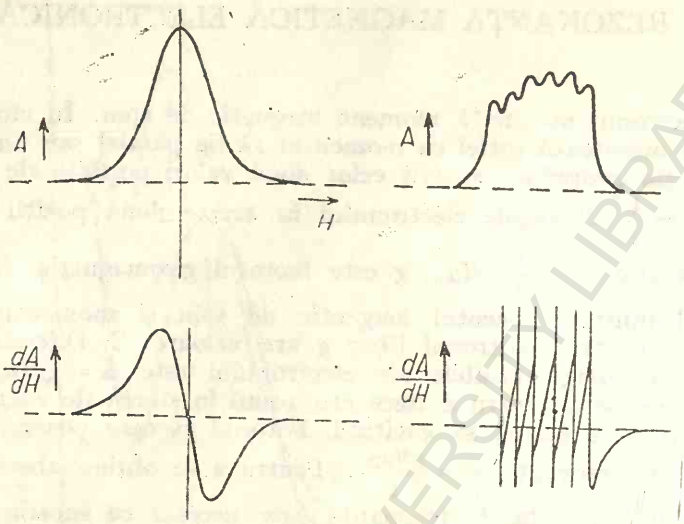


Fig. 139. Curbe directe și derivate în spectrele de rezonanță electronică de spin.

nucleilor învecinați, depinzînd de configurația structurală a cristalului. Particularitățile spectrului, în deosebi structura fină, reflectă detalii structurale care pot fi deduse din interpretarea curbelor obținute. Distribuția și importanța momentelor magnetice ale nucleelor învecinate, distanțele internucleare pot fi studiate pe această cale. Distanța N—H în cristalele de clorură de amoniu determinată prin rezonanța electronică de spin este de $1{,}036 \pm 0{,}004$ Å.

C. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Ca orice particulă cu sarcină electrică, nucleul atomic are moment de dipol magnetic cuantificat, de energie Ih, în care I este numărul cuantic de spin, $\frac{1}{2}$ sau multiplu al acestuia, pe scurt *spin*. Pentru nucleele care au număr de masă par, I este întreg sau 0; pentru celelalte este semiîntreg. Valoarea cea mai mare a spinului nuclear este 9/2.

Nucleele cu spin 0 nu arată nici un efect de orientare în cîmp magnetic. Vectorul care reprezintă momentul magnetic este paralel sau antiparalel cu vectorul momentului unghiular de spin; și în cazul acesta momentul nuclear se exprimă în magnetoni și anume în magnetoni nucleari $\mu_n = \frac{eh}{2mc}$, egal cu $5 \cdot 10^{-24}$ erg/gauss (în care m este masa protonului, de 1880 ori mai mare decît cea a electronului, iar c — viteza luminii); magnetonul nuclear este astfel mult mai mic decît cel al electronului și efectele magnetice în consecință mult mai slabe.

Fiind caracterizați diferențiat prin masa nucleului, izotopii se diferențiază prin spini diferiți. Astfel $^{13}C = \frac{1}{2}$, $^{12}C - 0$: atomi cu spin egal cu $\frac{1}{2}$ sînt ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P.

În absența unui cîmp magnetic exterior, nucleii au orientare oarecare; această situație încetează dacă corpul este supus unui cîmp magnetic H; cînd axele magnetice se orientează, direcția momentului magnetic nuclear M_I formează un unghi θ cu direcția cîmpului, ceea ce conferă particulei o energie potențială $\mu H \cos \theta$. Însă orientările permise sînt cuantificate, m putînd lua numai $2I+1$ valori (I fiind spinul nuclear). Și în acest caz nucleul execută o mișcare de precesie față de direcția cîmpului H. Notînd cu $h\nu$ energia cuantei, $h\nu = \frac{M_I H}{I}$ (în care M_I este momentul magnetic al nucleului cu spin I, iar valoarea sa $M_I = g_n \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$). Lucrînd în cîmp de 10 000 oersted, se calculează frecvența cuantelor ce pot fi absorbite, de ordinul 1—50 $Mc \cdot s^{-1}$, adică unde radiometrice.

În cazul protonului spinul are valoarea $\pm\frac{1}{2}$, ceea ce înseamnă că nucleul se orientează paralel sau antiparalel față de direcția unui cîmp magnetic exterior H. Și în cazul acesta, diferența de energie între starea stabilă cu energie mai scăzută și starea excitată este $g_n \frac{h \cdot \mu_n}{\pi}$, în care g_n este factorul giromagnetic nuclear (pentru proton $g_n = 5{,}5849$). Absorbția fotonilor are loc pentru valori ale intensității cîmpului magnetic care satisfac relația

$$\nu = \frac{g_n H \mu_n}{\pi}$$

Trecînd prin camera de rezonanță unde metrice de frecvență ν se obține o scădere a intensității pentru anumite valori ale cîm-

pului H. Pentru $H = 10\,000$ oersted, absorbția de către protoni are loc pentru radiații de 42 MHz. Energia radiațiilor absorbite este de 1000 ori mai mică decît în cazul rezonanței electronice de spin.

Experimental, curentul de radiofrecvență emis de generator străbate o bobină în mijlocul căreia se află preparatul. Modificînd intensitatea lui H se obține semnalul în circuitul bobinei, semnal amplificat și înregistrat. Se înregistrează astfel spectrul de absorbție în funcție de H.

Poziția semnalului unui proton depinde de vecinătățile sale. Mai mulți protoni aflați în situații similare își însumează efectele amplificîndu-se intensitatea semnalului respectiv. Este un mijloc de a determina proporțiile protonilor aflați în poziții diferite. Pentru o anumită poziție semnalul arată o structură fină în cazul unui cuplaj magnetic cu nuclele învecinate. Este o posibilitate de a diferenția aceste interacțiuni analizînd astfel ambianța protonului, greu accesibilă metodelor tradiționale de analiză structurală.

Pentru studiul prezenței și poziției protonilor în cristale este mult folosită metoda rezonanței magnetice nucleare. Și alți nuclei susceptibili de a da semnale prin această tehnică sînt studiați pentru a se determina starea lor de valență și preferința pentru pozițiile posibile în structura mineralului.

D. REZONANȚA NUCLEARĂ γ

Efectul Mössbauer se referă la tranzițiile între starea fundamentală și cea excitată a unui nucleu atomic. Atomul excitat este un izomer. Emisia de radiații a izotopului ^{57}Co excită atomii de fier ^{57}Fe într-o stare izomeră care revine la starea fundamentală prin emisie de radiații γ de aceeași frecvență. Dacă atomii de fier se găsesc în rețea cristalină care împiedică reculul atomilor și deci pierdere de energie, semnificînd scăderea energiei emise la rîndul lor de aceștia, radiația γ va fi absorbită mai departe în întregime de alți atomi de fier. Este fenomenul de *rezonanță*.

Situația se modifică dacă cîmpul cristalin introduce o despicare a nivelelor de energie ale atomilor excitați. Diferențele de energie sînt mici și pot fi măsurate cu exactitate, imprimînd o deplasare uniformă a probei față de sursă, ceea ce modifică frecvența radiației incidente prin efect Doppler. Observarea maximelor de absorbție se poate realiza prin înregistrarea acestora la diferite viteze de depla-

sare a probei, deci la frecvențe diferite ale radiației incidente. În spectrele Mössbauer intensitatea în funcție de frecvență dă posibilitatea cercetării influenței cîmpului cristalin asupra atomilor de fier, precizării caracterului ionilor de fier, Fe^{2+} sau Fe^{3+} și stabilirii cu precizie a deformării poliedrelor de coordinare a fierului în cîmp cristalin. Datele obținute concordă cu analizele laborioase efectuate prin difracția razelor X privitoare la coordonatele atomilor. Pe astfel de măsurători se bazează determinarea gradului de ocupare a unor poziții din rețeaua cristalină cu atomi de Fe și Mg (adică studiul fenomenelor de ordonare în cristale), repartizarea fierului între poziții de coordinare diferită, și studiul ordonării magnetice a mineralelor fero- și antiferomagnetice. Limitîndu-ne la compușii fierului, domeniul principal al folosirii efectului Mössbauer în mineralogie, menționăm și studiul vacanțelor fierului în oxizi cu defecte de tip spinel, de exemplu maghemitul.

Alte elemente care se pretează unui astfel de studiu sînt ^{61}Ni, ^{67}Zn, ^{119}Sn, ^{129}I, ^{161}Ag, ^{197}Au.

BCU IASI / CENTRAL UNIVER

VI.

DESCRIEREA STRUCTURII MINERALELOR

Numărul substanțelor a căror structură este cunoscută fiind foarte mare, pentru descrierea sau menționarea lor în lucrări de referință sau tratate se folosesc grupări chimice de tipul A_mX_n, pentru a înlezni găsirea textelor și pentru a putea compara structurile. În cărți de specialitate destinate învățămîntului tehnic este uzuală și gruparea în *conductori, semiconductori* și *izolatori.*

În lucrarea de față preferăm descrierea structurilor folosind grupele mari ale clasificării mineralogice, cu unele simplificări impuse de caracterul său demonstrativ; este de fapt soluția aleasă de W. L. Bragg încă din 1939 și cea mai adecvată pentru specialiștii în științele geologice.

A. ELEMENTE NATIVE

Sînt relativ puține elemente care se găsesc și în stare nativă: metale, semimetale și nemetale.

Metalele au conductibilitate electrică și termică ridicată, sînt ductile și maleabile, proprietăți prin care se deosebesc de nemetale. Sînt caracterizate prin legături metalice pe cînd celelalte elemente preponderent prin legături covalente.

Metale native. Majoritatea metalelor cristalizează în rețele cubice sau hexagonale compacte; puține posedă rețea cubică centrată intern

sau structuri cu simetrie patratică sau rombică. Metalele native sînt reunite în grupele fierului, aurului și platinei.

Grupa fierului. Prin cristalizarea fierului topit se formează la 1536°C modificația δ cubică centrată intern (c.c.i.); la 1401°C aceasta se transformă în modificația cubică γ cu fețe centrate (c.f.c.). La 906°C are loc transformarea în modificația cubică β centrată intern, paramagnetică. La punctul Curie, 660°C, modificația β devine feromagnetică (α-Fe). Din punct de vedere strict geometric sînt de considerat ca diferite numai modificațiile γ-Fe și α-Fe.

Fierul nativ este o raritate în scoarța terestră, dar industria siderurgică produce cantități uriașe de fier. Sînt două aspecte care merită reținute în contextul de față: produsele obținute industrial (sistemul Fe—C) și mineralele întîlnite în meteoritele sideritice (sistemul Fe—Ni).

Fierul se obține prin reducerea cu cox a oxizilor de fier. Fierul lichid dizolvă pînă la 4,32% C. Fonta obținută conține cca 4% C, precum și cca 2% siliciu. Carbonul se găsește sub formă de carbură Fe_3C în fonta albă și sub formă de grafit în fonta cenușie, în funcție de concentrația în siliciu care favorizează descompunerea carburii de fier în fier și grafit. De regulă, fonta obținută conține atît cementit, Fe_3C, cît și grafit, fiind la temperatura de solidificare o soluție de carbon în fier.

Prin îndepărtarea carbonului se obține fierul forjat (wrought iron). Oțelurile conțin pînă la 1,5% C și se obțin fie prin reducerea controlată a fontei, fie prin adaos de carbon la fierul curat.

Peste 906°C fierul se găsește ca o soluție interstițială de carbon în modificația cubică compactă γ, întrucît raza atomului de carbon de numai 0,6 Å permite instalarea acestuia în golurile tetraedrice ale rețelei compacte. Această stare, *austenitul*, se poate conserva prin adaus de Mn și Ni, urmat de răcire bruscă. Prin răcire lentă, procesul se desfășoară altfel: la 906°C are loc trecerea în structura centrată intern, *feritul*, incapabil să dizolve carbon, iar acesta se separă sub formă de *cementit*; eutecticul ferit—cementit, cu microstructură caracteristică, este *perlitul*, material foarte moale.

Prin răcire rapidă sub 150°C, fără adaos de alte metale, se realizează *martensitul* patratic, suprasaturat în carbon, caracterizat prin extremă duritate. Reîncălzite la 200—300°C, oțelurile martensitice prea dure se ameliorează, favorizîndu-se transformarea parțială controlată în perlit și cementit, obținîndu-se astfel un material cu granulație mai largă — *sorbitul*. Acesta este mai puțin dur dar mai rezistent.

Fierul este, deci, polimorf, cu modificațiile δ, γ și α. Modificațiile δ și α cristalizează în rețea cubică centrată intern iar modifi-

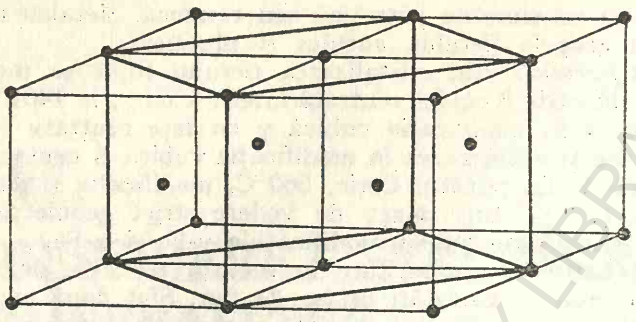


Fig. 140. Transformarea displasivă a rețelei cubice centrate intern (α-Fe) în rețea cubică cu fețe centrate (γ-Fe). Relația între configurația c.c.i. și cea potențială c.f.c.

cația γ are celula cu fețe centrate. β-Fe este starea paramagnetică a fierului α. Transformarea fierului β (respectiv α) în γ-Fe implică deformarea rețelei fără schimbarea pozițiilor relative ale atomilor. În rețeaua fierului α se distinge o celulă dublă avînd forma prismei patratice; prin contracție după diagonalele fețelor de cub [110] și dilatare după muchea verticală [001] celula patratică trece în celulă cubică cu fețe centrate, volumul celulei elementare dublîndu-se (fig. 140).

Al doilea aspect este legat de procese extraterestre. O parte din meteoriți sînt alcătuiți în mare măsură, uneori în întregime, din fier ce conține între 4 și 25% Ni. Atacul cu reactivi oxidanți rezolvă o structură particulară (figurile lui Widmannstätten), caracterizate prin patru sisteme de lamele paralele cu fețele de octaedru. Pentru înțelegerea acestei concreșteri regulate vom examina diagrama subsolidus Fe—Ni (fig. 141). La temperatură ridicată fierul nichelifer se găsește în modificația γ — taenitul — avînd structura c.f.c; modificația cubică centrată intern — kamacitul — este stabilă sub 900°C. Kamacitul nichelifer conține peste 2% dar cel mult 7% atomi Ni. Taenitul nichelifer se dezamestecă la o temperatură cu atît mai scăzută cu cît conținutul său în Ni este mai ridicat; stabilitatea structurii c.f.c. crește cu conținutul în Ni. Prin dezamestec iau naștere kamacit și taenit, al căror conținut inițial de Ni depinde de temperatura la care are loc dezamestecul; compoziția lor se schimbă cu scăderea temperaturii. Asemănarea celor două structuri cubice și în deosebi a planelor (111) și (110) determină creșterea orientată a kamacitului după patru seturi de plane octaedrice ale taenitului. Este structura caracteristică a fierului nichelifer, format din lamele

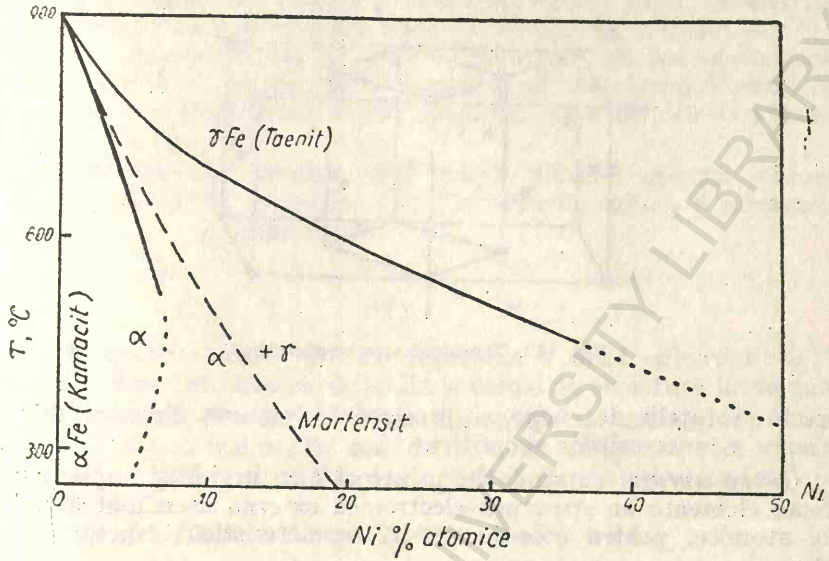


Fig. 141. Diagrama subsolidus a sistemului Fe—Ni [45].

de kamacit paralele cu planele (111), ale taenitului de unde și denumirea de *octaedrite* a acestor meteorite.

Cristalele de taenit cu mai puțin de 7 procente atomice Ni trec de asemenea în concreșterea taenit-kamacit dar pe parcursul răcirii sub 500° taenitul se consumă integral trecînd în kamacit. Structura octaedritică se pierde și cristalele de fier care nu o mai manifestă sînt denumite hexaedrite. Înrudirea structurală a celor două modificații explică toate aceste fapte.

Prin răcire rapidă procesul de difuziune este împiedicat și procesul de tranziție se oprește înainte de a se atinge structura cubică centrată intern a kamacitului, celula patratică din rețeaua taenitului nu poate evolua mai departe prin dilatare și contracție, conservîndu-se un studiu intermediar de tranziție displasivă, martensitul (fig. 142). Taenitul depășește limita de stabilitate a rețelei cubice cu fețe centrate care trece în rețeaua patratică a martensitului, o rețea cubică deformată. Martensitul este instabil și se poate transforma într-un agregat de lamele fine de taenit și kamacit: este plessitul, asemănător unei cristalizări eutectice care se integrează în structura în benzi a octaedritelor. Studiul cu microsonda electronică a variației conținutului în Ni a lamelelor de taenit permite estimarea

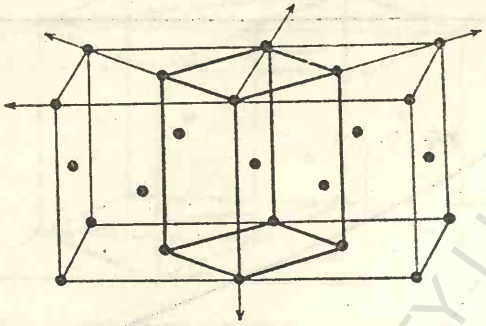


Fig. 142. Transformarea martensitică.

corectă a iuţelii de răcire şi precizează deci una din condiţiile de formare a meteoriţilor sideritici.

Grupa aurului cuprinde în principal aur, argint şi cupru nativ. Aceste elemente au structură electronică externă asemănătoare. Razele atomice, pentru coordinarea 12, caracteristică structurii c.f.c. sînt :

														5*d*		1,28 Å
							4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*		6*s*		
Cu	2	2	6	2	6	10	1									1,28 Å
Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1					1,44 Å
Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1		1,44 Å

Creşterea razei de la Ag la Au este compensată prin contracţia lantanidelor la completarea orbitalilor 4*f*.

Grupul spaţial $Fm3m$. $z=4$. Reţeaua este de tipul c.f.c.

Cu $a_0 = 3{,}615$ Å ; Ag $a_0 = 4{,}086$ Å ; Au $a_0 = 4{,}078$ Å.

Aliajele de Au şi Cu arată remarcabile fenomene de ordonare, cu evidenţierea fazelor Cu_3Au, CuAu, şi $CuAu_3$ precum şi tranziţii între soluţiile solide dezordonate şi acestea. Pentru Cu_3Au $a_0=3{,}75$ Å, pentru electrum, aliaj de aur şi argint cu 20—28% Ag $a_0=4{,}68$ Å.

Elementele din grupa aurului sînt printre cei mai buni conductori. Rezistivitatea cuprului, de exemplu, este $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ ohm/m.

Benzile de energie ale cuprului sînt derivate de la 5 orbitali 3*d* ; o bandă pe jumătate ocupată este a orbitalului 4*s*, iar banda liberă corespunde orbitalilor 4*p*. Se constată o hibridizare importantă între nivelele 3*d* şi 4*s*, precum şi între 4*s* şi 4*p*, la partea inferioară

și respectiv superioară a benzii de valență. Astfel, parte din electronii $3d$ contribuie la legătura metalică în banda de conducție.

Banda $4s$ se suprapune peste banda $3d$; partea superioară a acesteia din urmă se găsește la numai 2 eV de nivelul Fermi; cum banda $3d$ are lățimea de 5 eV, tranziția spre nivelul $4s$ absoarbe energie între 2—7 eV.

Grupa platinei. Metalele din grupa platinei aparțin grupei a doua și a treia de tranziție, avînd structurile cubică și hexagonală compacte, c.f.c. și respectiv h.c.

Ru	h.c.	Rh	c.f.c.	Pd	c.f.c.
Os	h.c.	Ir	c.f.c.	Pt	c.f.c.

Este motivul care justifică separarea a două subgrupe: a *platinei* și a *osmiului*. Aliajele de iridiu și osmiu au structură hexagonală.

Principalele elemente și aliaje din subgrupa platinei sînt platina paladiu și platin-iridiu. În cea de a doua subgrupă sînt cuprinse și aliajele de iridiu și osmiu, nevjanskitul (Ir, Os) și siserskitul (Os, Ir).

Subgrupa platinei. Grupul spațial $Fm3m$. $z=4$.

Platină	$a_0 = 3{,}928$ Å
Paladiu	$a_0 = 3{,}890$ Å
Platin-iridiu	$a_0 = 3{,}890$ Å

Subgrupa osmiului. Grupul spațial $P6_3/m$. $z=2$.

Nevjanskit	$a_0 = 2{,}625$ Å	$c_0 = 4{,}243$ Å
Siserskit	$a_0 = 2{,}715$ Å	$c_0 = 4{,}926$ Å

Semimetale

Grupa arsenului cuprinde semimetalele As, Sb și Bi, avînd configurație electronică asemănătoare:

As	2	2	6	2	6	10	2	3							
Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3				
Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3

Sînt izostructurale. Grupul spațial $R3m$. $z=2$

As	$a_0 = 4{,}150$ Å	$\alpha = 54°10'$	$d_1 = 2{,}51$ Å	$d_0 = 3{,}15$ Å
Sb	4,506 Å	57°06'	2,87 Å	3,37 Å
Bi	4,745 Å	57°14'	3,10 Å	3,47 Å

Structura este stratificată. Stratele bazale duble sînt formate din două plane de atomi în rețea hexagonală centrată; referindu-ne la pozițiile relative A, B și C din împachetarea compactă de sfere, atomii celui de al doilea plan se găsesc în dreptul unuia din cele două interstiții B sau C (fig. 143 *a*). Fiecare atom are trei atomi apropiați la distanța d_1, cu care are legături covalente prin electronii p. Fiecărui nod al rețelei romboedrice îi sînt asociați doi atomi, cîte

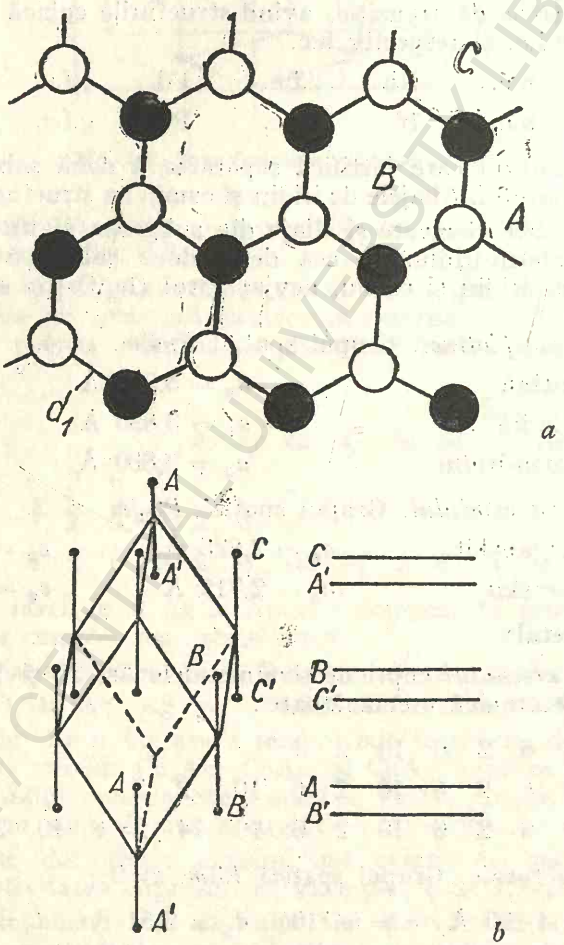


Fig. 143. Structura arsenului:
a — dublu strat; *b* — structura stratificată cu poziția stratelor CA', BC' și AB' în celula romboedrică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unul din planele stratului dublu. Distanțele d_2 între atomii învecinați între stratele duble sînt sensibil mai mari; stratele sînt legate numai prin forțe van der Waals; electronii periferici ns^2 nu iau parte la legături; legăturile slabe între strate explică clivajul bazal, care însă nu este perfect datorită suprafeței de contact încreșite între stratele duble (fig. 143 *b*).

Datorită diferențelor de poziție ale nodurilor rețelei romboedrice după axa ternară, stratele duble care se succed au configurațiile CA', BC' și AB'; A și A' se referă la planele superior și inferior ale stratului dublu. De fapt succesiunea generală este $ABC\ldots$, similară celei din împachetarea compactă cubică, în care distanțele d_1 și d_2 sînt egale.

Caracterul metalic se accentuează de la As la Bi, odată cu creșterea distanței interatomice. La Bi banda 6*s* are 6 eV, centrată cu 9 eV sub nivelul Fermi; banda 6*p*, de 7 eV, poate fi subdivizată într-o parte inferioară de valență și o parte superioară de conducție, care se suprapun în mică măsură cu nivelul Fermi în zona de suprapunere, asigurînd caracterul pronunțat semi-metalic al bismutului. Suprapunerea benzilor de valență și conducție descrește cu presiunea; sub 25 kb mineralul are caracter de semiconductor.

Anizotropia redusă a rezistivității se explică prin diferențele mici între distanțele interatomice, astfel că circulația electronilor se petrece aproape cu aceeași ușurință în interiorul stratelor și între stratele bazale.

Mobilitatea sensibil mai ridicată în direcția axei ternare, atît pentru electroni cît și pentru goluri, este un fenomen datorit anizotropiei masei efective. Impuritatea cea mai importantă a bismutului este telurul, care reduce numărul golurilor prin electronii săi; efectul direct este scăderea rezistivității.

Nemetale. Dintre nemetale vor fi examinate sulful și carbonul.

Sulf. În stare lichidă atomii de sulf se asociază în molecule inelare S_8 iar la temperaturi peste 160°C formează lanțuri cu lungime variabilă prin ruperea moleculelor inelare. Sulful plastic este alcătuit din lanțuri de atomi. La 200°C sulful este vîscos și format din lanțuri de diferite mărimi care se rup și se asociază în moduri variate, iar la temperatură și mai ridicată este format numai din molecule biatomice.

Atomii de sulf ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ 3s^2\ 3p^4$) au doi orbitali $3p$ ocupați de către un singur electron și pot forma astfel două legături covalente, închizînd un unghi de 90°, unghiul dintre doi orbitali p. Polimerii sulfului pot adopta forme catenare sau inelare (S_8), unghiul dintre legături, previzibil de 90°, fiind în realitate ceva mai mare.

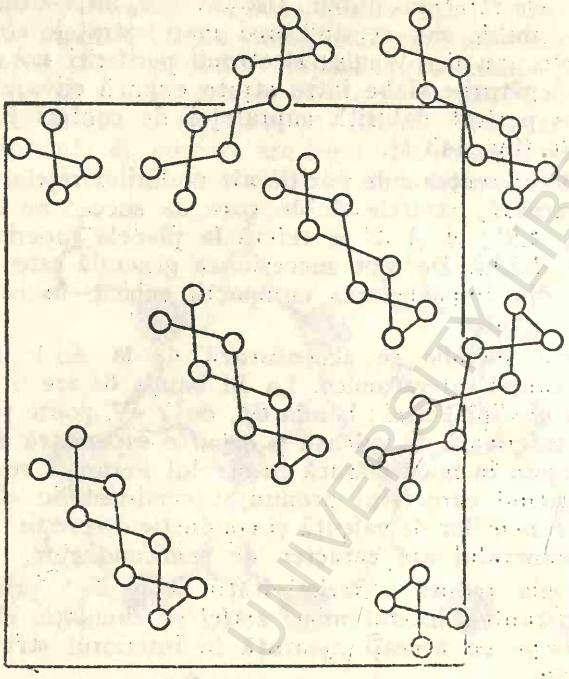


Fig. 144. Structura sulfului rombic.

Moleculele S_8 se regăsesc și în structura sulfului rombic, α-S, stabil pînă la temperatura de 95,6°C, la care se transformă în modificația monoclinică. Între moleculele inelare de sulf se dezvoltă forțe van der Waals. Sulful rombic posedă deci structură moleculară. Distanța atomilor în cuprinsul moleculelor este de 2,1 Å, în timp ce distanțele cele mai mici între atomii moleculelor învecinate este de 3,3 Å. În celula elementară a rețelei se găsesc asociate 16 molecule, în total 128 atomi de sulf. Grupul spațial este D_{2h}^{24}—*Fddd* iar dimensiunile celulei sînt $a_0 = 10{,}44$ Å, $b_0 = 12{,}09$ Å, $c_0 = 24{,}39$ Å. În fig. 144 este redată forma moleculelor de sulf precum și dispoziția lor în celula elementară din care reiese individualizarea acestora.

Grupa carbonului cuprinde modificațiile sale diamant și grafit, cu proprietăți extrem de deosebite datorită naturii legăturilor între atomi.

Diamant β-C. Grupul spațial O_h^7 — *Fd3m*. $a_0 = 3{,}5668$ Å, $Z = 8$.

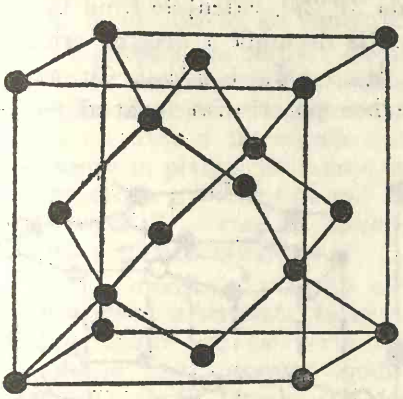


Fig. 145. Structura diamantului [43].

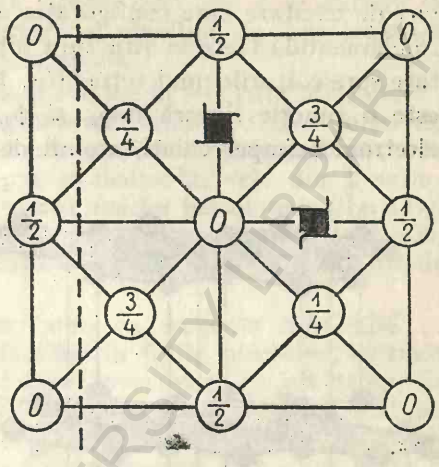
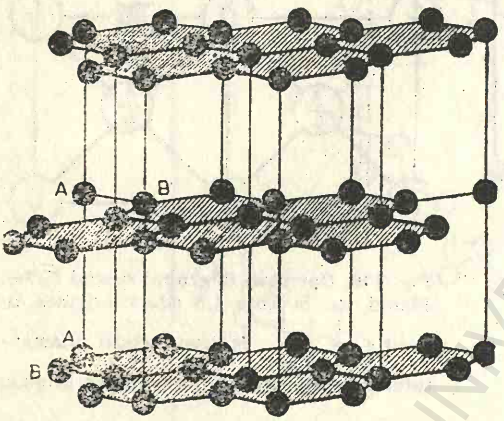


Fig. 146. Operatori în grupul spațial $Fd3m$. Planul de la cota 1/8 aduce originea în poziția $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. Motivul rețelei diamantului este atomul de carbon din origine.

Structura diamantului poate fi redată ca întrepătrunderea a două rețele cubice cu fețe centrate A și B, astfel ca nodurile rețelei B să se găsească în centrele a patru octante ale celulei A (fig. 145). În această dispoziție atomii B sînt înconjurați de patru atomi A dispuși în colțurile unui tetraedru, deci în coordinare tetraedrică ca de altfel și atomii A. Această configurație rezultă prin repetarea unui atom de carbon după schema de simetrie a grupului spațial $Fd3m$ (fig. 146). De pildă existența unui plan de simetrie cu alunecare d la cota $b/8$ aduce originea prin oglindire în punctul $0\ \frac{1}{4}\ 0$ și prin translația $a/4 + c/4$ în poziția finală $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, ș.a.m.d. În acest grup spațial celula cubică cu fețe centrate cuprinde opt atomi de carbon în una din cele două poziții speciale de rangul 8. Distanța între atomii de carbon este de 1,542 Å.

Structura atomului de carbon, $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, este caracterizată prin energie foarte apropiată a nivelelor $2s$ și $2p$, ceea ce face posibilă autoexcitarea atomilor. Energia celor patru legături în condițiile structurii alternative $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$ este mai mică decît energia celor două legături prin orbitalii $2p$ din prima configurație și a ener-

giei de excitare spre configurația atinsă prin tranziția $2s \rightarrow 2p$. Starea fundamentală trece în structura hibridă $2s^1\ 2p^3$, valențele fiind orientate spre colțurile unui tetraedru. Funcția de undă a acestor orbitali este o funcție lineară de ψ_{2s} și ψ_{2p} : $\psi_{\text{hibrid}} = \psi_{2s} + \sqrt{3}\psi_{2p}$. Cu patru electroni neîmperechiați, atomii de carbon pot realiza legături cova-



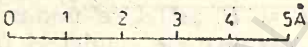


Fig. 147. Structura grafitului [43].

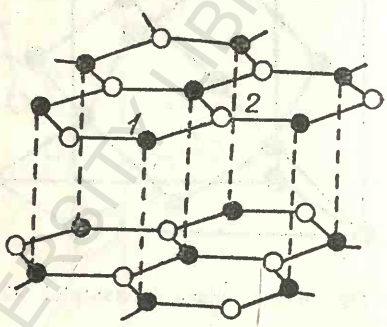


Fig. 148. Configurația atomilor de carbon în planul bazal al grafitului (rețea *G*). Pozițiile *1* și *2* sînt neechivalente.

lente cu alți patru atomi de carbon, formîndu-se un polimer tridimensional, cristalul de diamant. Legăturile covalante au orientarea tetraedrică, ceea ce se materializează în coordinarea caracteristică diamantului.

Siliciul cu $a_0 = 5{,}42$ Å și germaniul cu $a_0 = 5{,}62$ Å sînt izostructurali cu diamantul.

Grafit. α-C. Grupul spațial $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. $Z = 4$. $a_0 = 2{,}462$ Å, $c_0 = 3{,}671$ Å.

Atomii de carbon sînt dispuși în fîșii cu simetrie hexagonală; distanța de 1,42 Å între atomi este sensibil mai mică decît în rețeaua diamantului (fig. 147). Clivajul bazal perfect al grafitului se explică prin depărtarea mare între fîșii, de 3,36 Å. Fiecare atom se înconjoară de trei atomi. Configurația electronică fundamentală se modifică în cazul acesta, creîndu-se hibrizi de tipul sp^2, în care orbitalii coplanari închid între ei unghiuri de 120°, iar cel de al treilea orbital p este perpendicular pe planul lobilor celor trei or-

bitali hibridizați sp^2. În ansamblu acești electroni p se extind de o parte și de alta a foiței elementare și stabilesc de fapt legătura slabă între foițele cu simetrie hexagonală.

Suprapunerea foițelor elementare are loc în secvența $ABAB...$; jumătate din atomii foiței B se găsesc deasupra atomilor foiței A. Pozițiile atomilor din fiecare foiță elementară se diferențiază; cele din 1 au atomii învecinați deasupra și dedesubt, cele din 2 se învecinează în planele adiacente cu centrul inelelor hexagonale (fig. 147). În structura grafitului atomii 1 se găsesc în șiruri reticulare verticale, iar atomii 2 alternează între pozițiile 2 și 2'. Cele două seturi de poziții sînt neechivalente.

Se cunoaște un izotip al grafitului cu secvența $ABCABC...$ care asigură alternanța tuturor atomilor în fișiile succesive, întrucît fiecare atom are ca vecin în planele învecinate, fie alt atom, fie un spațiu liber. Această modificație are structură romboedrică; nu formează decît lamele ca efect al laminării grafitului prin măcinare. Constanta $a_0 = 2{,}45$ Å este firește aceeași, dar $c_0 = 16{,}04$ Å pune în evidență tripla secvență ABC. Celula romboedrică primitivă este caracterizată prin $a_0 = 3{,}635$ Å și $\alpha = 39°50'$. Acest izotip are simetria grupului spațial $R\bar{3}m$.

În cărbunii slab metamorfozați atomii de carbon din componenta vitritică au ordonare asemănătoare grafitului dar pe distanțe scurte. O stare lipsită de împachetare regulată se observă în stadiile pregrafitice ale transformării cărbunilor.

În planele bazale se manifestă legături covalente puternice, evidențiate prin modul de elasticitate ridicat în aceste plane, precum și prin distanța interatomică redusă, de 1,426 Å. Structura electronică este de tipul sp^2 cu trei orbitali echivalenți simetrici în raport cu o axă ternară, ceea ce explică arhitectura hexagonală a foițelor elementare. Legătura între atomii fișiei se realizează prin formarea orbitalilor moleculari de tip 6, ocupați de perechi de electroni cu spini antiparaleli. Cel de al patrulea electron de valență ocupă un orbital p_z, perpendicular pe planul foiței elementare. Acești electroni interacționează cu orbitalii p_z ai celor trei atomi învecinați. Numărul lor este mai mic decît numărul orbitalilor posibili (1 față de 3); de aceea se deplasează pe trei orbitali și din aproape în aproape în întregul cristal. Acești electroni sînt delocalizați, nu mai aparțin de un grup de doi atomi ci sînt liberi de a se mișca în întregul cristal pe orbitalii disponibili. Se pot distinge, așadar, în structura grafitului legături σ între orbitalii hibrizi și legături π între orbitalii p_z.

Structura electronică este de tipul sp^2 cu trei orbitali echivalenți simetrici în raport cu o axă ternară, ceea ce explică arhitectura hexagonală a foițelor elementare. Legătura între atomii fișiei se realizează prin formarea orbitalilor moleculari de tip σ ocupați de perechi de electroni cu spini antiparaleli.

B. SĂRURI HALOIDE

Sarea gemă și fluorina au fost primele minerale a căror structură a fost determinată pe cale röentgenografică în 1914 de către W. Bragg. Prin aceste determinări s-a dovedit și caracterul ionic al acestor substanțe.

Sare gemă. Halit — NaCl. Cubic. Grupul spațial $Fm3m$. $Z = 4$. $a_0 = 5{,}639$ Å. Caracterul rețelei Bravais rezultă din compararea distanțelor reticulare ale planelor reticulare (100, (110) și (111). Motivul este alcătuit din un atom de sodiu în origine și un atom de clor în centrul celulei cu fețe centrate. Structura poate fi descrisă ca întrepătrunderea a două rețele cu ioni de sodiu și respectiv de clor, decalate în direcția diagonalei mari a celulei (fig. 149).

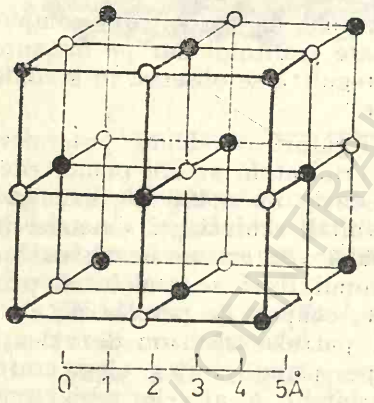


Fig. 149. Structura sării geme: întrepătrunderea a două rețele cubice cu fețe centrate, cu nodurile ocupate de ionii Na^+ și Cl^-. Motivul rețelei este format din doi ioni Na^+ și Cl^- situați în pozițiile 0,0,0 și respectiv $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. În celulă sînt 4 grupe NaCl

$Z = 4$.

Planele reticulare paralele cu fețele de cub sînt populate deopotrivă cu ioni de sodiu și de clor ceea ce explică clivajul cubic perfect după aceste direcții cu cea mai mare echidistanță.

Fluorină — CaF_2. Cubic. Grup spațial $Fm3m$. $Z=4$. $a_0=5{,}463$ Å.

Structura poate fi descrisă ca o rețea cubică cu fețe centrate a ionilor de calciu, ionii F^- fiind localizați în centrul a opt subcuburi în care este divizată celula elementară. Calciul este coordinat de 8 ioni de fluor iar fluorul de patru ioni de

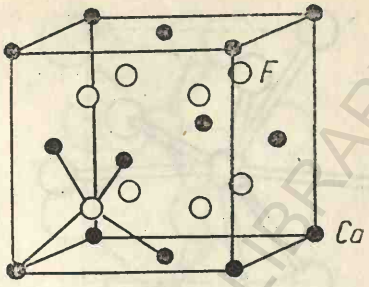


Fig. 150. Structura fluorinei [43].

calciu în colţurile unui tetraedru. Această coordinare 8 : 4 este posibilă în condiţiile unui raport $A : X > 0{,}732$.

Conţinutul apreciabil de YF_3 se explică prin existenţa vacanţelor în poziţiile calciului.

C. SULFURI ŞI COMPUŞI ÎNRUDIŢI

În această clasă se cuprind compuşii sulfului, seleniului şi telurului (X) cu arsen, stibiu, bismut (B) şi cu metalele: Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, Au, Cd, Sn, Pt, Hg, Pb (A). Sînt compuşi simpli A_mX_n respectiv B_2X_3 sau sulfosăruri $A_xB_yX_z$, în care A reprezintă unul sau mai multe din metalele amintite, B=As, Sb, Bi iar X preponderent sulf.

Datorită mărimii atomilor de As şi Sb, respectiv Sb şi Bi, aceste elemente se pot asocia şi substitui, dar nu As şi Bi.

Toate elementele constitutive au dimensiuni mari şi sînt deci uşor polarizabile, ceea ce determină caracterul covalent al majorităţii compuşilor. Îm particular realgarul, As_2S_4, posedă reţea moleculară iar auripigmentul—As_2S_3 are reţea stratificată.

Atomii B sînt de regulă înconjuraţi de trei atomi de sulf cu care alcătuiesc grupări piramidale. În sulfoarseniuri Pb poate fi în coordinare 7, 8 sau 9 (fig. 151), în sulfostibiuri 6, 7 şi 8 iar în

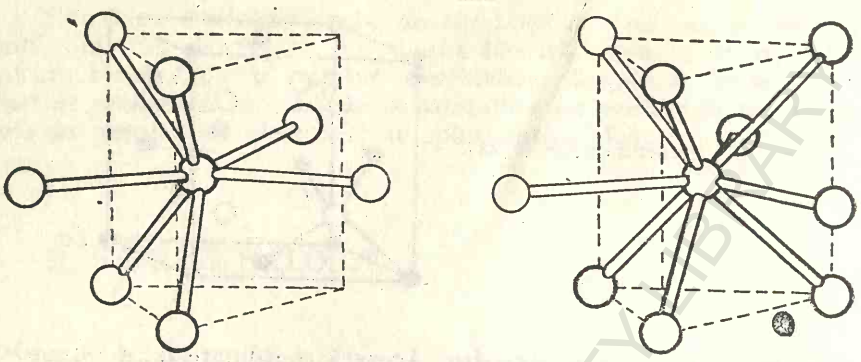


Fig. 151. Atomi de plumb din sulfosăruri în coordinare 7 și 9.

sulfobismuturi numai 6 și 8. În structura sulfosărurilor se pot distinge poliedre AB_3 legate între ele, formînd catene finite (fig. 152) sau infinite (fig. 153), alcătuite din grupe piramidale AsS_3, SbS_3 sau BiS_3, iar uneori domenii asemănătoare structurii PbS sau Sb_2S_3. În sulfoarseniuri predomină grupe finite de poliedre piramidale.

Se obișnuiește asocierea compușilor simpli pe tipuri de forma A_mX_n, cele mai răspîndite fiind A_2X, AX, A_3X_4, AX_2, AX_3 la care se adaugă B_2X_3. În cele ce urmează s-a preferat să se asocieze cu

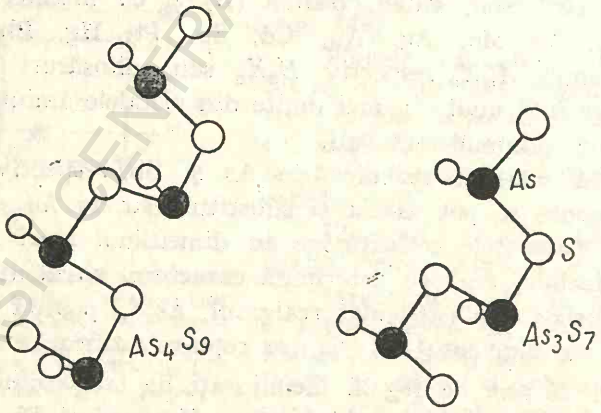


Fig. 152. Înlănțuiri de grupuri piramidale BX_3 caracteristice sulforărurilor.

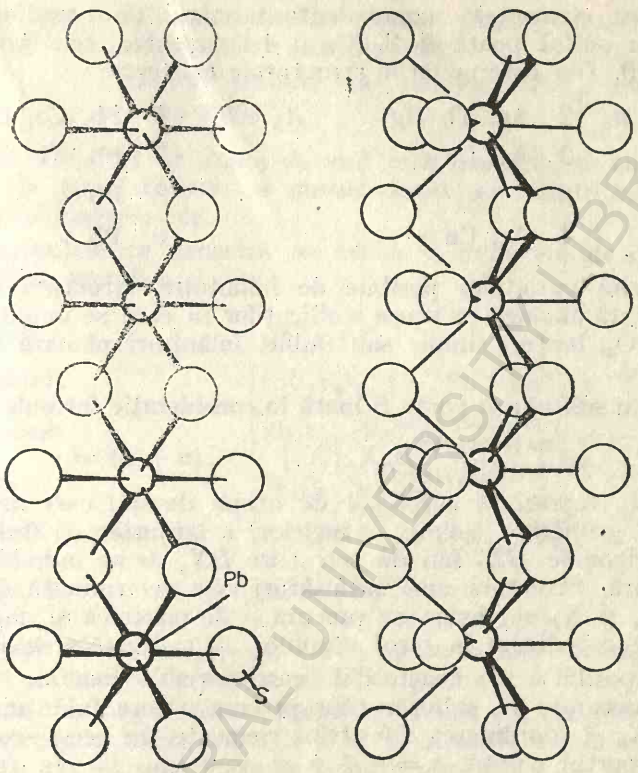


Fig. 153. Lanțuri infinite de octaedri PbS_6 și de poliedre de coordinare PbS_8.

structurile caracteristice fiecărui tip și structurile derivate ale compușilor cu o compoziție mai complexă și chiar unele sulfosăruri, apreciindu-se acest examen comparativ ca deosebit de instructiv.

Pentru sulfosărurile sensu strictu este valabilă regula valenței. Observînd că metalele sulfosărurilor sînt mono- sau bivalente, formula generală poate fi desfășurată astfel:

$$[(A^{+})_2S]_{x_1}[A^{2+}S]_{x_2}(As_2S_3)_{y_1}(Sb_2S_3)_{y_2}(Bi_2S_3)_{y_3}$$

În cazurile în care regula valenței nu este satisfăcută, suma valențelor metalelor A și semi-metalelor B este diferită de suma valențelor atomilor de sulf.

Pentru elementele monovalente numărul de coordinare n_c în raport cu sulful poate fi 2, 3 sau 4 iar pentru cele bivalente 6, 7, 8 sau 9. Din determinările structurale existente

A_1	n_c		A_2	n_c	
	2	Ag, Tl, Hg		6	Pb, Co, Ni, Hg
	3	Ag, Cu		7	Pb, Tl
				8	Pb
	4	Ag, Cu		9	Pb

Datorită variațiilor posibile de înlănțuire, structura sulfosărurilor prezintă analogii cu aceea a silicaților în care se cunosc grupări izolate SiO_4, lanțuri simple sau duble, înlănțuiri planare sau tridimensionale.

Pentru sulfosăruri poate fi luată în considerație formula generală

$$[A_{1r}^{II-IV} A_{2r}^{VI-IX} B_m X_n \mid X_p] \qquad (n+p) = z$$

în care X_p reprezintă surplusul de atomi de sulf care nu intră în alcătuirea grupărilor izolate, a inelelor, a lanțurilor și foilor de piramide trigonale BX_3 sau de tetraedri BX_4 ce se individualizează în structură. Structura unei sulfosăruri este determinată de asociațiile B_mX_n și X_p suplimentare precum și de mărimea și natura poliedrelor de coordinare în jurul atomilor A_1 și A_2 (Novacki).

Este posibil a recunoaște din aceste formule generale unele trăsături structurale ale sulfosărurilor precum natura înlănțuirilor grupelor B_mX_n și coordinarea diferitelor elemente. În acest scop se stabilește raportul φ între $z = n + p$ și $y_1 + y_2 + y_3$. În funcție de valoarea lui φ (între 1 și 4) se pot face următoarele aprecieri:

$\varphi = 3$
- piramide izolate BX_3 (bournonit, proustit)
- piramide conectate (aikinit)

$2 < \varphi < 3$
- grupe finite de piramide conectate, eventual și piramide izolate
- lanțuri finite sau inele de piramide BX_3
- lanțuri infinite sau spirale de piramide BX_3 cu S suplimentar

$\varphi = 2$
- inele de grupe BX_3
- grupe finite de piramide BX_3, eventual și S suplimentar
- lanțuri infinite sau spirale BS_2 de piramide BS_3 cu S adițional (emplectit)

$1 < \varphi' < 2$ — piramide interconectate planar, eventual cu S suplimentar (auripigment)

— lanțuri infinite de piramide BX_3, eventual S suplimentar.

Cu cît numărul de atomi de sulf este mai mic, se accentuează formarea de grupe inelare, de lanțuri finite, de lanțuri infinite sau înlănțuiri tridimensionale.

În formulele ce urmează se arată și numerele de coordinare a elementelor metalice

Proustit	$[AsS_3 \mid Ag_3^{II}]$
Bournonit	$[(Sb_2S_3)_2 \mid Cu^{IV}Pb^{VII}Pb^{VIII}]$
Jamesonit	$[Sb_6S_{14} \mid Fe^{VI}Pb^{VII}Pb^{VIII}]$
Cosalit	$[Bi_4S_8 \mid S_2 \mid Pb_2^{VII}Pb_2^{VIII}]$
Galenobismutină	$[BiS_2(BiS)_2BiS_2 \mid S_2 \mid] Pb_2^{VII}$
Cobaltină	$[As^{IV}S \mid Co^{VI}]$

Compuși minerali A_2X. La acest tip se includ mineralele avînd compoziția sulfurilor de argint și de cupru.

Sulfura de argint este dimorfă; cubică la temperatură mai ridicată trece prin răcire sub 179°C în modificația monoclinică. Faza cubică este argentitul, cea monoclinică acantitul. La temperatura ordinară cristalele cubice sînt de fapt paramorfoze formate din lamele de acantit maclate.

Argentit, β-Ag_2S. Are simetria grupului spațial $O_h^9 - Im3m$. $Z=2$. $a_0 = 4{,}89$ Å.

În structura argentitului atomii de sulf formează o rețea cubică centrată intern, iar cei de argint sînt distribuiți statistic în poziții interstițiale, deseori în coordinare lineară S—Ag—S. În aceste poziții de coordinare lineară distanța Ag—S este de numai 2,5 Å, față de suma razelor 3,1 Å, ceea ce presupune delocalizarea electronilor în banda de conducție. Banda de valență cuprinde nivelele Ag $4d$ și S $3p$, iar cea de conducție nivelul Ag $5s$. Întrucît argentitul absoarbe intens în tot spectrul vizibil, rezultă că banda interzisă este mai îngustă decît 1,8 eV, probabil în jur de 1 eV. Conductivitatea este de tip n, donorii fiind atomii de argint interstițiali. Densitatea purtătorilor corespunde unui exces de argint iar mobilitatea lor este

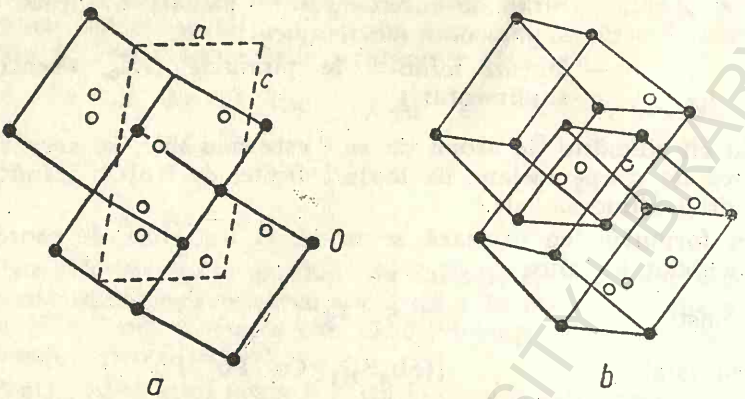


Fig. 154. Structura acantitului:
a — în proiecție ortogonală pe axa *y*; *b* — în perspectivă. Cercuri negre-sulf; cercuri albe-argint.

limitată de starea de dezordine a atomilor de argint și de vibrațiile rețelei.

Acantit, α-Ag_2S. Cristalizează în sistemul monoclinic; grupul spațial $C_{2h}^5 - P2_1/n$. $Z=2$ $a_0 = 4{,}23$ Å, $b_0 = 6{,}91$ Å, $c_0 = 7{,}87$ Å; $\beta = 99°35'$.

În structura acantitului (fig. 154) atomii de sulf formează o rețea cubică centrată intern, ușor deformată, una din diagonalele celulei cubice devenind axa 2_1 a celulei monoclinice. Atomii de sulf sînt distribuiți planar după (010). Atomii de argint sînt fie coordinați de trei atomi de sulf dispuși în vîrfurile unui triunghi, (distanțele Ag—S de 2,56, 2,61 și 2,69 Å), fie dispuși la jumătatea distanței între planele ocupate de atomii de sulf, pe care le leagă prin cîte doi atomi de sulf apropiați, aflați la distanțele 2,52 și respectiv 2,49 Å.

Grupa calcozinei — Cu_2S. Cubic. Este stabilă la temperaturi mai ridicate decît 435°C. Sub această temperatură prezintă deficit de cupru, compensat prin fier, necesar pentru stabilizarea structurii. La temperatura ordinară compoziția este $Cu_{6,9}Fe_{0,1}S_4$ și mineralul este cunoscut ca *digenit* ($Cu_{2-x}S$), denumit mai înainte calcozină izotropă albastră. Fierul poate fi incorporat și la temperatură mai ridicată, formîndu-se soluții solide cu bornitul.

În digenit, atomii de sulf alcătuiesc o structură cubică compactă cu $a_0 = 5{,}35$ Å, atomii de cupru ocupînd excentric interstițiile tetraedrice; ansamblul alcătuiește o structură de tip antifluorină.

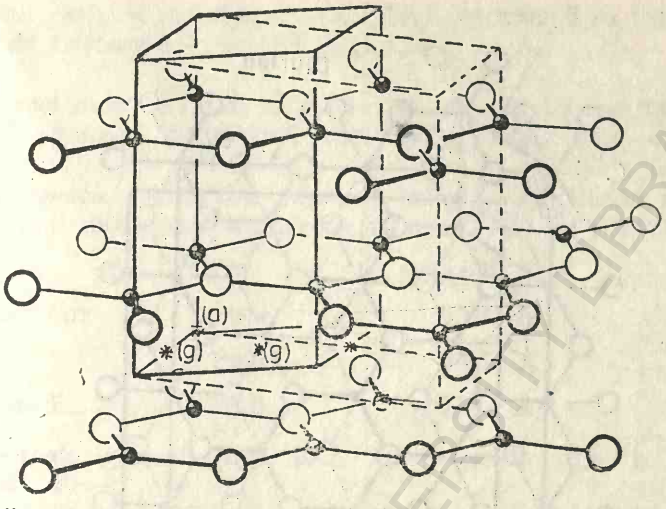


Fig. 155. Structura parțială a γ-calcozinei cu dispoziția caracteristică a planelor Cu—S.

O altă modificație, formată la temperatură peste 103 °C este hexagonală (γ-Cu_2S); grupul spațial $P6/mmc$. $Z=8$. $a_0 = 3{,}89$ Å, $c_0 = 6{,}08$ Å.

Structura este bazată pe împachetarea hexagonală compactă a atomilor de sulf, cuprul găsindu-se în interstiții (fig. 155). La 100 °C atomii de cupru se află într-o înaintată stare de dezordine, cu mobilitate extremă, care rezultă din conductivitatea ionică ridicată a acestei modificații; curentul ionic are loc prin salturile frecvente ale atomilor între interstiții, energia de activare fiind redusă, 0,12—0,4 eV. Se vădesc unele concentrări ale atomilor de cupru către fețele triunghiulare ale interstițiilor tetraedrice.

La 103 °C modificația γ trece în modificația α—Cu_2S de temperatură scăzută, ori în djurleit—($Cu_{1,92}$ S). Aceste două faze sînt adesea concrescute. Calcozina se prezintă în prisme alungite, iar djurleitul se prezintă cu habitus tabular.

α-Cu_2S, calcozina de temperatură scăzută, este monoclinică pseudorombică. Grupul spațial C_{2h}^5—$P2_1/c$. $Z=96$ Cu_2S. $a_0 = 11{,}884$ Å, $b_0 = 27{,}22$ Å, $c_0 = 13{,}449$ Å; $\beta = 90°08'$.

Această situație corespunde unei celule multiple a modificației γ. Distanța medie S—S = 3,96 Å este mai mare decît diametrul atomilor de sulf, 3,68 Å, excluzînd o participare comună a electro-

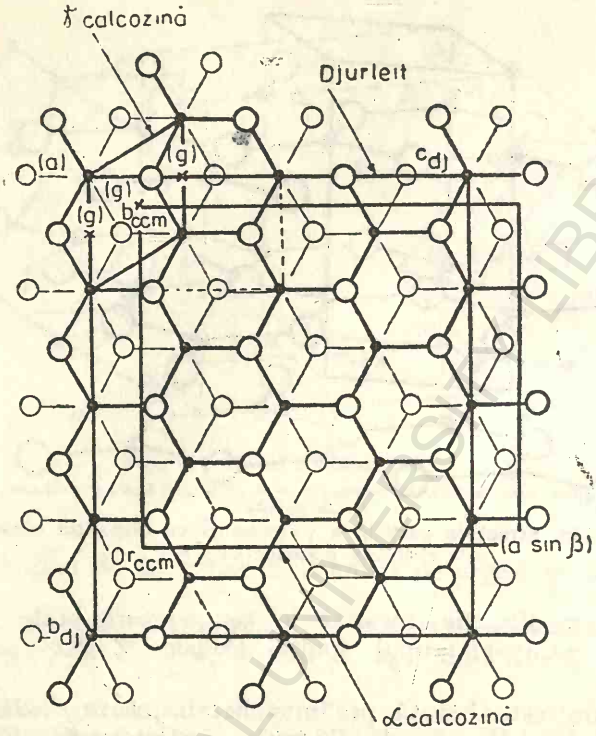


Fig. 156. Dispoziția în planul Cu—S a relațiilor dintre celulele elementare ale calcozinei și djurleitului.

nilor; însă Cu—S = 2,3 Å în coordinarea triunghiulară se situează net sub suma razelor 2,8 Å; legăturile sînt deci covalente, cu participarea orbitalilor Cu 3*d* și S 3*p* în grupele CuS_3. Calcozina conține mici cantități de Ag, Fe, Mn, iar cea de temperatură ridicată Se și Fe.

Djurleitul — ($Cu_{1,914-1,965}S$), cel mai răspîndit mineral al grupei, este de asemenea monoclinic. Grupul spațial $P2_1/m$. $Z=8$ $Cu_{31}S_{16}$ $a_0 = 26{,}897$ Å, $b_0 = 15{,}745$ Å, $c_0 = 13{,}465$ Å; $\beta = 90°13'$.

Structura djurleitului este oarecum similară structurilor γ-Cu_2S. Din 62 atomi de cupru 52 sînt asociați în grupe triunghiulare CuS_3, 9 formează grupări tetraedrice deformate CuS_4 și unul singur se găsește în coordinare lineară. În amănunt, dispoziția atomilor de cupru în cele două modificații arată diferențe. γ-Cu_2S, α—Cu_2S și djurleitul au atomii de sulf în împachetare compactă. Din această

grupă face parte și rickarditul — Cu_2Te, izostructural cu Cu_2S avînd constantele reticulare $a_0 = 3{,}97$ Å și $c_0 = 6{,}11$ Å.

Compuși minerali *AX*. Grupele galenei, blendei, wurtzitului și nichelinei reunesc majoritatea mineralelor importante din clasa sulfurilor.

● În *grupa galenei* sînt cuprinse sulfurile, seleniurile și telururile de plumb precum și sulfura de mangan, minerale izostructurale

Galenă	PbS	$a_0 = 5{,}936$ Å
Clausthalit	PbSe	5,162 Å
Altait	PbTe	6,439 Å
Alabandin	MnS	5,214 Å

Structura galenei (fig. 157) are simetria grupului spațial O_6^5—$Fm3D$. $Z=4$.

Este cubică cu fețe centrate, raportul de coordinare 6 : 6. Toate mineralele grupei clivează perfect după fețe de cub, paralele cu cea mai mare distanță interplanară. Atomii de sulf se găsesc în structură cubică compactă, iar atomii de plumb în interstițiile octaedrice. Atomii de plumb și de sulf alternează în rețea după direcțiile axelor cuaternare. În structura galenei distanțele interatomice sînt Pb—S 2,97 Å, Pb—Pb 4,16 Å, S—S 4,16 Å. Atomii de sulf se învecinează imediat cu șase atomi de plumb, iar la distanță mai mare (4,16 Å) cu doisprezece atomi de sulf.

Structura clorurii de sodiu, proprie și galenei, este comună substanțelor *AX* cu raportul razelor A/X între 0,41 și 0,73. Considerînd modelul ionic al structurii, raportul razelor este 0,65. Orbitalii S 3*p* sînt ocupați în întregime, Pb 6*s* ocupați în mare parte, iar Pb 6*p* liberi. Suma razelor ionice este 3,04 Å, ceva mai mare decît distanța interatomică (2,77 Å), implicînd o ușoară suprapunere a orbitalilor Pb 6*p* și S 3*p*. Banda de valență cu lărgimea 7 eV, este datorită orbitalilor S 3*p* și Pb 6*s* și conține 8 electroni pentru fiecare grupare PbS (S $3p$ + Pb $6s^2$).

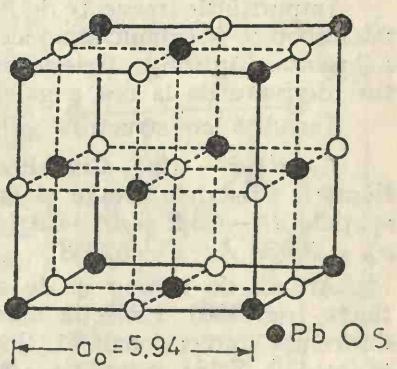


Fig. 157. Structura galenei [43]

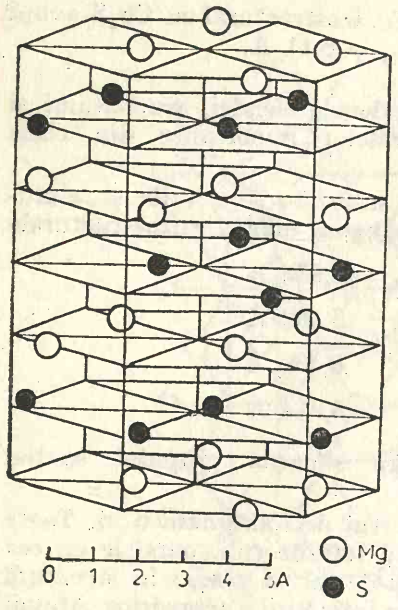


Fig. 158. Structura cinabrului [43].

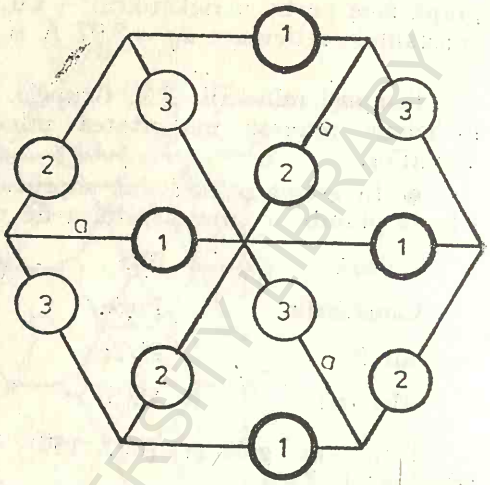


Fig. 159. Structura cinabrului. Proiecția atomilor de mercur în trei plane succesive paralele cu baza [5].

La temperatura camerei lărgimea benzii interzise este de 0,37 eV. Galena este un bun semiconductor de tip p sau n. Statistic tipul p are rezistivitate mai ridicată decît tipul n. Întrucît electronii și golurile au aceeași mobilitate, diferența de rezistivitate între tipurile p și n este atribuită concentrației diferite a acestora.

Impuritățile frecvente de Ag, Sb și Bi sînt atribuite incluziunilor microscopice și submicroscopice de sulfosăruri, ca matildit—($AgBiS_2$), miargirit—($AgSbS_2$), freieslebenit—($AgPbSbS_3$), care posedă structuri derivate de la cea a galenei.

Înrudită cu structura galenei este cea a cinabrului.

Cinabrul — HgS. Cristalizează în sistemul hexagonal. Este enantiomorf. Cristalele drepte și stîngi au structura corelată grupurilor spațiale $D_3^4—C3_12$ și $D_3^6—C3_22$. $a_{0h} = 4{,}146$ Å, $c_{0h} = 9{,}487$ Å, $Z=3$; $a_{0r} = 3{,}969$ Å; $\alpha = 62°58'$.

Atomii de mercur și de sulf sînt separați în plane bazale distincte (fig. 158). Proiecția atomilor de mercur în trei plane bazale din celula convențională (1, 2 și 3) pune în evidență axa de simetrie helicoidală 3_1 cu translație $c/3$. Față de colțul învecinat atomii se găsesc la distanța $a/8$. Atomii de sulf sînt în plane mediane față

de cele ocupate de atomii de mercur, în poziție similară dar la numai 0,21a distanță de colțul apropiat (fig. 159).

Atît atomii de mercur cît și cei de sulf se găsesc în configurație compactă apropiată de cea cubică compactă, caracterizată prin succesiunea $ABCABC$. Fără deplasările amintite, configurația ar fi cubică compactă ca în galenă, ceea ce permite să considerăm această structură ca derivată din cea a sulfurii de plumb.

Fiecare atom de mercur este înconjurat de șase atomi de sulf, cîte trei în planele învecinate, deasupra și dedesubt. Distanțele între atomii de mercur și de sulf sînt însă diferite, cu trei valori distincte.

Datorită structurii sale, cinabrul posedă activitate optică, rotind planul de polarizare al luminii.

Cinabrul are o bandă interzisă de 2 eV și transmite radiațiile roșii și cele din infraroșu apropiat, de unde culoarea sa caracteristică. Banda de conducție se situează la nivelul orbitalilor Hg 6s. Cinabrul este semiconductor de tip n; mobilitatea electronilor este de 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ în planul bazal. Rezistivitatea este foarte ridicată (10^{10} ohm/m), explicabilă prin energia apreciabilă a legăturii electronilor cu defectele stoichiometrice. Refringența sa ridicată, $\omega = 3{,}20$ și $\varepsilon = 2{,}85$, pentru radiațiile galbene se manifestă în luciul său adamantin. Remarcabilă este și birefringența neobișnuit de ridicată, $\Delta = 0{,}35$.

Sulfura de zinc este dimorfă; sfaleritul cubic și wurtzitul hexagonal au amîndouă structuri compacte, prototipuri a numeroase alte structuri derivate.

Blendă (sfalerit), α-ZnS. Are simetria grupului spațial T_d^2—$F\bar{4}3m$. $Z = 4$. $a_0 = 5{,}42$ Å.

Configurația atomilor este cea întîlnită la diamant. Atomii de zinc sînt dispuși în rețea cubică cu fețe centrate, cei de sulf localizați între patru atomi de zinc, în patru din octanții celulei convenționale (fig. 160). În cazul diamantului motivul rețelei este un atom de carbon, în cazul blendei doi atomi, unul de zinc, celălalt de sulf, avînd coordonatele 000 și respectiv $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ reprezentînd 2 poziții de rang 4. Simetria celulei convenționale nu este a unui cub, ci a unui tetraedru. În direcția axelor ternare se succed în cazul acesta plane

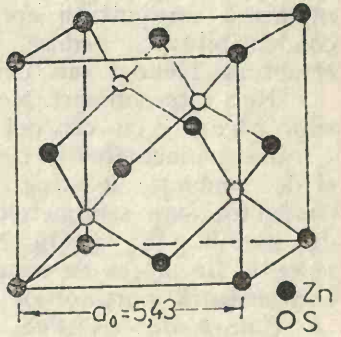


Fig. 160. Structura blendei.

reticulare formate exclusiv din atomi de zinc şi de sulf, dispuşi la distanţe neegale, ceea ce conferă axelor [111] caracter polar. Pe de altă parte planele reticulare (110) sînt formate din atomi de zinc şi de sulf, ceea ce explică, ţinînd seama şi de distanţele interplanare mari, clivajul dodecaedric perfect al acestui mineral.

Atomii de sulf, mai largi, se găsesc în împachetarea cubică compactă, iar cei de zinc ocupă jumătate din interstiţiile tetraedrice. Faţă de un model ionic $Zn^{2+}S^{2-}$, distanţa S—S este de 2,54 Å, sensibil mai mică decît suma razelor ionice 0,74 + 1,84 = 2,58 Å, ceea ce pune în evidenţă legături covalente între orbitalii hibrizi Zn $4sp$ şi S $3sp^3$.

Rezistivitatea ridicată şi legăturile ionice parţiale sînt consecinţa largei benzi interzise, de 4 eV. Blenda este un dielectric ceea ce se poate deduce şi din transparenţa sa. Cu creşterea conţinutului în fier absorbţia se accentuează, iar blenda cu 10% Fe este opacă.

Impurităţile de elemente izoelectronice modifică situaţia benzilor de energie. Astfel seleniul ridică nivelul benzii de valenţă în timp ce cadmiul coboară nivelul benzii de conducţie. Vacanţele ambelor componente dau defecte intrinseci. Prezenţa Cu, Ag şi Au este asociată cu defecte de acceptori, iar Al, Ga, In şi Tl se comportă ca donori. Asociaţia de defecte, vacanţă de Zn şi donor învecinat reprezintă un acceptor complex. Fe, Ni şi Co înlătură fosforescenţa blendei, deoarece electronii şi golurile create de lumina ultravioletă se recombină la nivelul acelor defecte.

Blenda este un dielectric întrucît defectele cu sarcină tind a fi compensate de defecte cu sarcină opusă. Blendele ferifere sînt conductoare, necesitînd energie de activare de numai 0,5 eV pentru realizarea saltului electronilor între atomii de fier apropiaţi.

În timpul formării cristalelor, concentraţiile impurităţilor donoare şi acceptoare sînt compensate de vacanţe, astfel că blendele nu arată concentraţii apreciabile în purtători de sarcină, de unde conductibilitatea redusă. Tabelul 13 reuneşte cîteva minerale cu structura blendei sau derivată din aceasta.

HgS este polimorf. Metacinabaritul (β-HgS) este cubic, are structura blendei, cu cei doi atomi în coordinare tetraedrică.

La metacinabarit, tiemannit şi coloradoit, benzile de valenţă şi de conducţie se ating; caracterul acestor minerale este de semiconductori sau semimetale. Masa efectivă a electronilor este mică, dar mobilitatea ridicată. Nivelul Fermi se plasează fie în banda de valenţă, fie în cea de conducţie, funcţie de particularităţile chimice. Concentraţia purtătorilor de sarcină este de $10^{17}—10^{19}/cm^3$.

Calcopirită — $CuFeS_2$. Este patratică pseudocubică. Structura sa derivă din cea a blendei prin înlocuirea atomilor de zinc prin

Tabelul 13. **Minerale din Grupa blendei**

Grupuri spațiale și dimensiunile celulelor elementare

Blendă	ZnS	$F\bar{4}3m$ $z = 4$	$a_0 = 5{,}406$ Å	
Hawleyit	CdS	$F\bar{4}3m$ $z = 4$	$a_0 = 5{,}818$ Å	
Metacinabarit	HgS	$F\bar{4}3m$ $z = 4$	$a_0 = 5{,}854$ Å	
Tiemannit	HgSe	$F\bar{4}3m$ $z = 4$	$a_0 = 6{,}069$ Å	
Coloradoit	HgTe	$F\bar{4}3m$ $z = 4$	$a_0 = 6{,}444$ Å	
Calcopirită	$CuFeS_2$	$I\bar{4}2d$ $z = 4$	$a_0 = 5{,}18$ Å,	$c_0 = 10{,}41$ Å
Stanin	Cu_2FeSnS_4	$I\bar{4}2m$ $z = 2$	$a_0 = 5{,}46$ Å,	$c_0 = 10{,}725$ Å
Luzonit	Cu_3AsS_4	$I\bar{4}2m$ $z = 2$	$a_0 = 5{,}25$ Å,	$c_0 = 10{,}39$ Å
Famatinit	Cu_3SbS_4	$I\bar{4}2m$ $z = 2$	$a_0 = 5{,}38$ Å,	$c_0 = 10{,}76$ Å

atomi de fier și de cupru astfel ca în fiecare tetraedru de coordinare al sulfului două colțuri să fie ocupate de atomi de cupru, iar celelalte două de atomi de fier; aranjamentul satisface simetria grupului spațial *I42d* (fig. 161). Atomii metalici ocupă jumătate din interstițiile tetraedrice ale structurii compacte a atomilor de sulf.

Celula convențională corespunde la două celule ale blendei, așezate una peste cealaltă. Ansamblul este ușor comprimat în lungul axei cuaternare verticale (1%) datorită înlocuirii zincului prin Cu și Fe. Celula patratică este dublă față de celula cubică a blendei, constanta sa c_0 fiind aproape de două ori mai mare. $a_0 = 5{,}25$ Å, $b_0 = 10{,}32$ Å. $Z = 4$. Prin această comprimare a structurii se păstrează caracterul compact al rețelei atomilor de sulf. Distanțele interatomice sînt Fe—S 2,25 Å, Cu—S 2,20 Å, S—S 3,68 Å și 3,50 Å.

Peste 540°C structura devine dezordonată, pozițiile atomilor metalici fiind ocupate de oricare dintre atomii de cupru sau de fier în acest caz structura nu se deosebește de aceea a blendei.

În structura calcopiritei o linie în direcția [100] sau [010], care trece prin

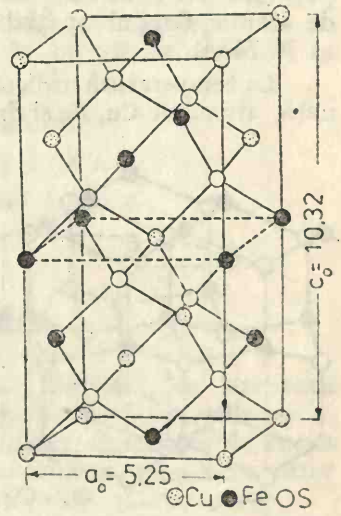


Fig. 161. Structura calcopiritei.

un atom de cupru va întîlni numai atomi de cupru, pe cînd în direcţie [001] întîlneşte alternativ atomi de cupru şi de fier.

Calcopirita este un conductor destul de bun, de tip *n*. Este antiferomagnetică; atomii de fier se găsesc în plane bazale la distanţe de 2,6 Å. Mărimea momentelor magnetice este de 5 μ şi acestea sînt paralele cu axa *c* însă în sens opus în succesiunea planelor de ioni Fe^{2+}. Antiferomagnetismul dispare la 555°C, odată cu instalarea stării de dezordine a atomilor de cupru şi de fier.

Se consideră că starea ionică a calcopiritei corespunde formulei $Cu^{+}Fe^{3+}(S^{2-})_2$.

S-a calculat o bandă interzisă de 0,6 eV pe baza determinărilor de absorbţie optică. Această valoare este în concordanţă cu tranziţiile între benzile de valenţă şi de conducţie; banda de valenţă este realizată prin contribuţia orbitalilor S 3*p*, Cu 3*d* şi în parte Fe 3*d*; cea de a doua jumătate a nivelului Fe 3*d* cu energie ceva mai ridicată realizată prin despicarea acestui nivel sub acţiunea atomilor învecinaţi constituie banda de conducţie.

Formula ionică a calcopiritei permite concluzia că substituţia cuprului prin fier creează un defect negativ, iar a fierului prin cupru produce un defect pozitiv; calcopiritele cu exces de fier au conductibilitatea mărită prin calitatea de donor a fierului.

Staninul—Cu_2FeSnS_4 are structură similară calcopiritei, de care se deosebeşte prin înlocuirea a jumătate din atomii de fier prin atomi de staniu. Grupul spaţial D_{2d}^{11}—$I\bar{4}2m$. $Z = 2$; $a_0 = 5,47$ Å, $c_0 = 10,74$ Å.

La temperatură ridicată şi staninul trece la structura dezordonată, atomii de Cu, Fe şi Sn găsindu-se în oricare din poziţiile zincului în structura blendei. În cazul acestui mineral temperatura de tranziţie este de 600°C. Luzonitul şi famatinitul sînt, de asemenea, izomorfe cu grupul spaţial $I\bar{4}2m$, cu $Z = 2$. Aceste substanţe formează soluţii solide într-un larg interval de concentraţii.

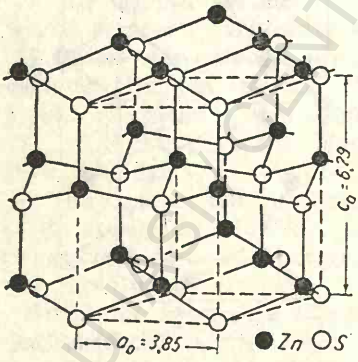


Fig. 162. Structura wurtzitului.

● Grupa *wurtzitului* cuprinde minerale cu structură similară sau derivată (tabelul 14).

Wurtzitul, β-ZnS. Este hexagonal, şi are configuraţia hexagonal compactă a atomilor de sulf, cei de zinc ocupînd interstiţii tetraedrice; aceasta conferă structurii coordinate tetraedrică atît în

ceea ce privește cationii cît și anionii. Diferența între structurile blendei și wurtzitului rezidă în secvența de împachetare a atomilor de sulf, planul (111) al blendei corespunzînd planului bazal al wurtzitului.

Grupurile tetraedrice cu baza în planul (0001) au vîrfurile dirijate în același sens, ceea ce conferă axei senare caracter polar (fig. 162).

Tabelul 14. **Grupa wurtzitului**

Wurtzit	ZnS	*C6mc*	$a_0 = 3{,}819$ Å,	$c_0 = 6{,}247$ Å	
Greenockit	CdS	*C6mc*	$a_0 = 4{,}142$ Å,	$c_0 = 6{,}44$ Å	
Alabandin	MnS	*C6mc*	$a_0 = 3{,}99$ Å,	$c_0 = 6{,}44$ Å	
Enargit	Cu_3AsS_4	$Pnma_1$	$a_0 = 6{,}47$ Å,	$b_0 = 7{,}44$ Å,	$c_0 = 6{,}19$ Å
Calcostilbit	$CuSbS_2$	*Pnam*	$a_0 = 6{,}02$ Å,	$b_0 = 3{,}79$ Å,	$c_0 = 14{,}49$ Å
Emplectit	$CuBiS_2$	*Pnam*	$a_0 = 6{,}13$ Å,	$b_0 = 3{,}90$ Å,	$c_0 = 14{,}54$ Å
Cubanit	$CuFe_2S_3$	*Pcmn*	$a_0 = 6{,}46$ Å,	$b_0 = 11{,}12$ Å,	$c_0 = 6{,}33$ Å

Diferind esențial prin secvența de împachetare, structurile blendei și wurtzitului sînt în relații de politipie. Defectele de împachetare, care se repetă ca o consecință a creșterii în spirală, pot determina secvențe complexe de împachetare; acestea au fost de fapt observate, fundamentînd existența unui număr de politipi: 2*H*, 4*H*, 6*H*, 3*R*, 15*R*. Blenda poate avea uneori structuri hibride prin incorporarea de secvențe *ABAB*. Concreșteri de wurtzit în blendă se întîlnesc în așa-numita „Schalenblende".

Politipii wurtzitului au următoarele constante

2*H*	$P6_3mc$	$a_0 = 3{,}819$ Å	$c_0 = 6{,}247$ Å	$Z = 2$
4*H*	„	3,814	12,466 A	4
6*H*	„	3,824	18,728	6
3*R*	$R\bar{3}m$	3,830 Å		3
15*R*	„	3,830 Å	46,884 Å	15

Enargitul este polimorful compusului $Cu_3(As,Sb)S_4$ cu structura derivată din cea a wurtzitului. Enargitul este semiconductor de tip *p*, datorită concentrației de goluri ce atinge $10^{20}/cm^3$. Legăturile covalente în grupările tetraedrice semnifică delocalizarea golurilor a căror mobilitate este scăzută.

Cubanitul—$CuFe_2S_3$ este, de asemenea, caracterizat prin împachetare hexagonală compactă cu metalele în interstițiile tetraedrice.

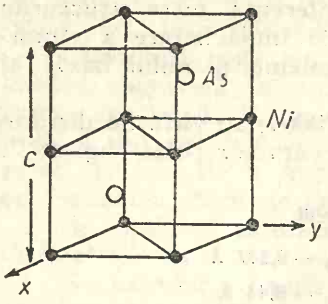


Fig. 163. Structura nichelinei [43].

Prin încălzire la 210°C cristalele se transformă ireversibil adoptînd împachetarea compactă cubică cu dispunere dezordonată a metalelor.

● *Grupa nichelinei* reunește numeroase minerale dintre care menționăm nichelina, breithauptitul și pirotina.

Structura *nichelinei*—NiAs cuprinde o rețea hexagonală simplă a atomilor de nichel; între planele bazale ale acestora sînt dispuși atomii de arsen și anume în mijlocul a șase din cele douăsprezece prisme ternare în care poate fi divizată celula elementară hexagonală și alternativ în prismele din jumătatea superioară și inferioară, celelalte poziții rămînînd vacante (fig. 163).

Datorită dimensiunii lor, atomii de arsen alcătuiesc oarecum o rețea hexagonală compactă, cu atomii de nichel în interstițiile octaedrice. Atomii de nichel sînt dispuși în rețea triechiunghiulară între două strate de atomi de arsen. Fiecare atom de nichel are șase vecini în planul bazal și doi în direcția axei *c*. Distanțele interatomice sînt: Fe—S 2,4—2,6 Å, Fe—Fe 2,9 Å, S—S 3,5 Å, grupările octaedrice fiind deformate datorită vacanțelor ionilor de fier. La temperatură înaltă distribuția vacanțelor între cele 12 poziții posibile este statistică iar ordonarea are loc prin deplasarea atomilor metalici.

Aceeași structură cu simetria *P6/mmc* au următoarele minerale

Nichelină	NiAs	$a_0 = 3{,}609$ Å	$c_0 = 5{,}019$ Å
Breithauptit	NiSb	$a_0 = 3{,}93$ Å	$c_0 = 5{,}13$ Å
Pirotină	$Fe_{1-x}S$	$a_0 = 3{,}425$ Å	$c_0 = 5{,}702$ Å

Toate aceste minerale posedă caracter metalic accentuat (luciu metalic, opacitate) iar compoziția lor nu este constantă datorită vacanțelor abundente la nivelul atomilor metalici, de exemplu $Fe_7S_8 \cdot Fe_{1-x}S$ este un compus polimorf. În afara modificației hexagonale se cunoaște și o modificație monoclinică, de asemenea cu deficit metalic. Majoritatea pirotinelor sînt concreșteri ale celor două modificații. La punctul de transformare (140°C) rețeaua hexagonală se dilată după axa *c*; configurația triunghiulară a atomilor metalici se contractă și se dilată în plane alternante, în timp ce atomii de sulf se deplasează ușor în direcția axei *c* de centrul triunghiurilor ce au suferit contracție. În

modificația monoclinică poliedrul FeS_6 este foarte deformat, distanțele Fe—S variabile, între 2,36—2,42 Å.

Vacanțele atomilor de fier în modificația monoclinică sînt distribuite regulat după axa *z*, șapte poziții ocupate fiind separate de o vacanță ; atomii de fier și de sulf ce mărginesc vacanța sînt deplasați către aceasta.

Pirotina poate conține pînă la 1% Co, Mn și pînă la 0,1% Cu. Pirotina este un bun conductor, $\rho = 10^{-5}$ ohm/m ; nu este sigur dacă purtătorii de sarcină sînt goluri.

Pirotina monoclinică este anizotropă magnetic, datorită vacanțelor dispuse ordonat ; deși stratele cu atomi de fier au momente magnetice dirijate în sens opus, magnetizarea celor două subrețele nu este egală, rezultînd un moment magnetic în planele bazale. Datele existente duc la concluzia că pirotina posedă caracter metalic, nivelul Fermi fiind situat în partea mediană a benzii Fe 3*d*, a cărei structură este complexă prin despicarea în cîmp cristalin și prin ordonarea vacanțelor. Tranzițiile se petrec astfel între orbitalii *d*.

Covelina—CuS cristalizează în sistemul hexagonal. Grupul spațial D_{6h}^4—$P6/mmc$. $Z = 4$. $a_0 = 3{,}796$ Å, $c_0 = 16{,}36$ Å. Structura covelinei este stratificată. Stratul de bază cuprinde trei nivele de atomi de sulf, avînd configurația structurală compactă cu secvența *ABA* sau *ACA*. Două treimi din atomii de cupru se găsesc asociați nivelelor periferice *A* și anume în coordinare tetraedrică între trei atomi de sulf ai nivelului *A* și un atom apical din nivelul median *B* (respectiv *C* !). Distanța între atomii de cupru și cei de sulf din nivelul *A* este de 2,2 Å iar față de cel apical din nivelul *B*, distanța este de 2,34 Å (fig. 164). Cea de a treia parte din atomii de cupru se găsesc în nivelul median în poziții de coordinare ternară, distanța Cu—S fiind în acest caz de numai 2,19 Å. Toate aceste distanțe sînt mai mici decît valoarea 2,8 Å obținută din suma razelor ionice, evidențiind caracterul covalent al acestor legături. Și atomii de sulf sînt de două feluri. Unii, individuali, sînt înconjurați de 5 atomi de cupru iar alții sînt grupați în perechi (S_2) care fac legătura între strate. Distanța între atomii de sulf ce mărginesc stratele este de numai 2,09 Å ; este astfel evidentă legătura covalentă între ei. Deși arată clivaj bazal bun la nivelul dintre strate, legăturile direcționale dintre atomii de sulf împiedică alunecarea stratelor unele față de altele.

Punînd în evidență gruparea S_2, formula covelinei se poate reprezenta prin $Cu_{\frac{1}{3}}^{+}S^{2-}(S_2)^{2-}$. Această configurație electronică nu este electric neutră, lipsind o sarcină pozitivă ; aceasta este obținută din nivelele complete 3*d* iar golurile rezultate asigură covelinei conductivitatea sa ridicată. Concentrația golurilor este considerabilă, $10^{22}/cm^3$,

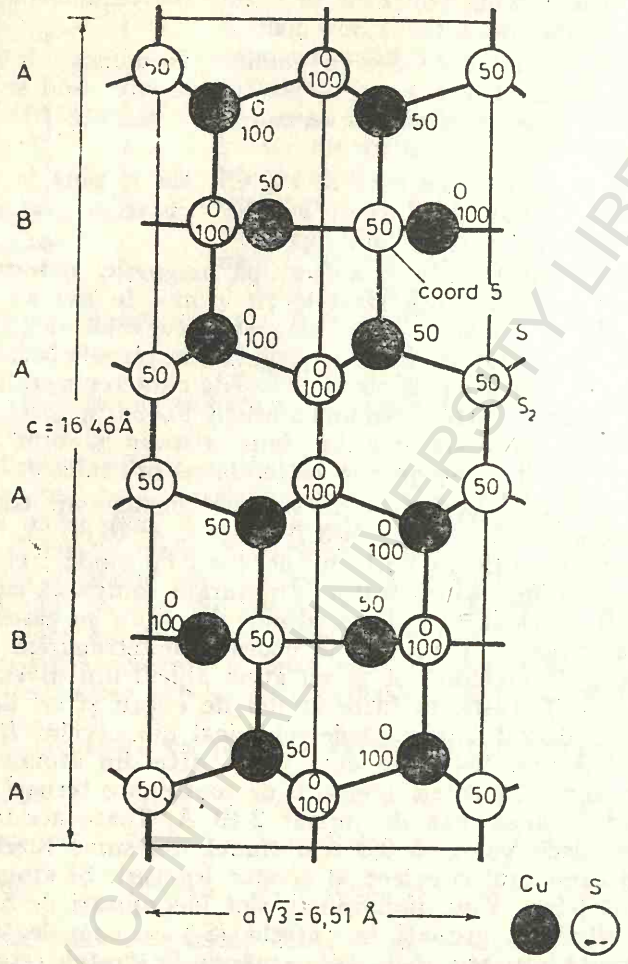


Fig. 164. Structura covelinei [5].

un gol pentru fiecare CuS, iar mobilitatea derivă în acest caz din covalența legăturilor Cu—S.

În fig. 165 se arată strutura benzilor de energie. Banda de valență cuprinde orbitalii S $3p$ și Cu $3d$; banda de conducție este la nivelul orbitalilor Cu $4s$ ocupați de către un singur electron. Nivelul Fermi se găsește cu 2 eV sub limita inferioară a benzii de conducție. Se

estimează că lățimea benzii interzise este de 1 eV. Aceste date subliniază caracterul de metal tip p al covelinei.

Realgarul—As_4S_4 cristalizează în sistemul monoclinic. Grupul spațial C_{2h}^5—$P2_1/n$. $Z = 4$. $a_0 = 9{,}325$ Å, $b_0 = 13{,}671$ Å, $c_0 = 6{,}587$ Å $\beta = 106°22'$.

În structura realgarului se individualizează molecule As_4S_4, a căror configurație în formă de leagăn este asemănătoare aceleia determinată în faza gazoasă (fig. 166). Atomii de arsen ocupă vîrfurile unui tetraedru iar cei de sulf sînt dispuși în patrat, acesta intersectînd tetraedrul în zona sa mediană. Distanțele As—As au 2,57 Å, distanțele As—S variază între 2,23 și 2,26 Å. Unghiurile S—As—S sînt în jur de 95°, cele As—As—S de 100° iar As—S—As de 100°. Forțele van der Waals asigură legătura între molecule, în măsura în care distanța As—S nu depășește 3,85 Å.

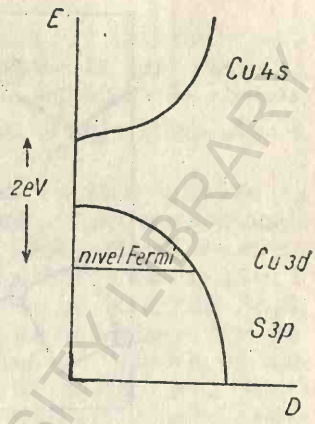


Fig. 165. Structura benzilor de energie în cristalele de covelină [40].

Compuși minerali B_2S_3. Reunim la acest tip compușii sulfului cu semimetalele As, Sb, Bi și anume As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3.

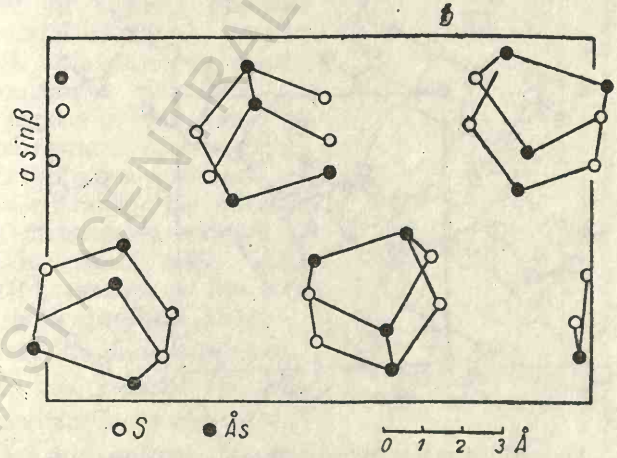


Fig. 166. Structura realgarului.

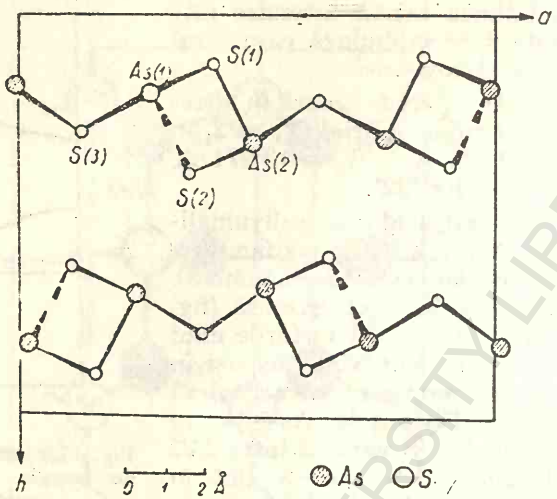


Fig. 167. Structura auripigmentului; proiecție pe (001).

Auripigment—As_2S_3. Sistemul monoclinic, grupul spațial C_{2h}^5—$P2_1/n$. $Z = 4$. $a_0 = 11{,}475$ Å, $b_0 = 9{,}577$ Å, $c_0 = 4{,}256$ Å, $\beta = 90°41'$. Structura are caracter stratificat, nivelele (010) fiind legate prin forțe van der Waals (fig. 167); clivajul este perfect după acest plan. Stratele sînt formate din lanțuri As—S—As—S dispuse după axa *c*,

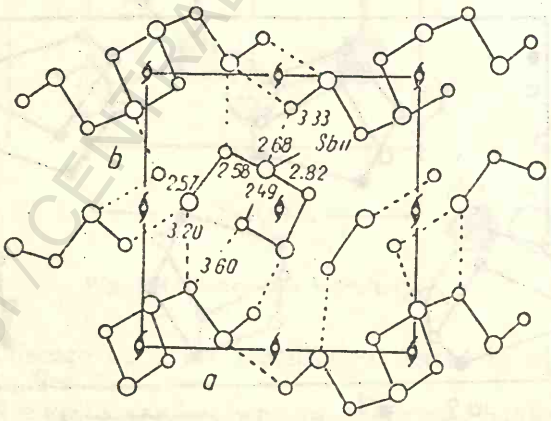


Fig. 168. Structura stibinei. Toți atomii se găsesc în planele de simetrie de la cotele $c/4$ și $3c/4$ (cercuri mari = stibiu; cercuri mici = sulf)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

între care legătura se face prin punți de sulf. În structurile realgarului și auripigmentului există aceeași unitate de bază As_2S_2 cu aceleași distanțe interatomice și unghiuri între legăturile As—S—As.

Stibina—Sb_2S_3 este rombică. Grupul spațial D_{2h}^{16}—*Pbnm*. $Z = 4$. $a_0 = 11{,}25$ Å, $b_0 = 11{,}32$ Å, $c_0 = 3{,}84$ Å.

Grupul spațial *Pbnm* cuprinde plane de simetrie paralele cu (001), dispuse la cotele $c/4$ și $3c/4$. Toți atomii celulei convenționale se găsesc în aceste plane de simetrie (fig. 168). Atomii de stibiu și sulf formează unități individualizate, cuprinzînd în fiecare plan 2 atomi de stibiu și 3 de S. Aceste grupe se reunesc în unități Sb_4S_6 (care sînt asemănătoare), în 2 plane de simetrie învecinate. Mai departe unitățile Sb_4S_6 se dezvoltă în benzi infinite paralele cu axa *c*, ca urmare a efectului planelor de simetrie *m* (fig. 169). Structura rezultă din asociația acestor benzi, a căror poziție relativă reiese din proiecția în planul *ab*. În interiorul benzilor, legăturile Sb—S sînt covalente, atomii găsindu-se la distanța 2,5 Å, sensibil mai mică decît suma razelor $0{,}9 + 1{,}84 = 2{,}74$ Å. Prin contrast, distanțele Sb—S între atomii benzilor învecinate sînt de cel puțin 3,2 Å. Benzile sînt reținute prin forțe slabe, de unde clivajul perfect după (010).

În fig. 170 sînt desenate punctat liniile perpendiculare pe legăturile Sb—S ale benzilor învecinate. Aceste linii în zig-zag definesc urma suprafeței de clivaj, practic planul (100). Prin valoarea foarte mică a constantei reticulare c_0, reflectînd legăturile puternice în direcția axei respective, este explicabilă și dezvoltarea aciculară remarcabilă a cristalelor de stibină. Caracterele structurale explică și alunecarea în planul (100) după direcția [001], precum și îndoirea cristalelor după direcția [100].

Jumătate din numărul atomilor de stibiu din polimerii $(Sb_4S_6)_n$ se găsesc în vîrfurile unor piramide trigonale ale căror colțuri din planul bazal sînt atomi de sulf. Distanțele Sb_1—S măsoară 2,58 Å.

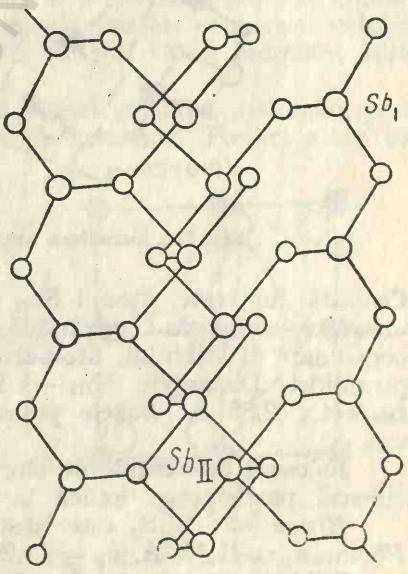


Fig. 169. Lanțurile (Sb_4S_6) în cuprinsul celulei elementare a stibinei.

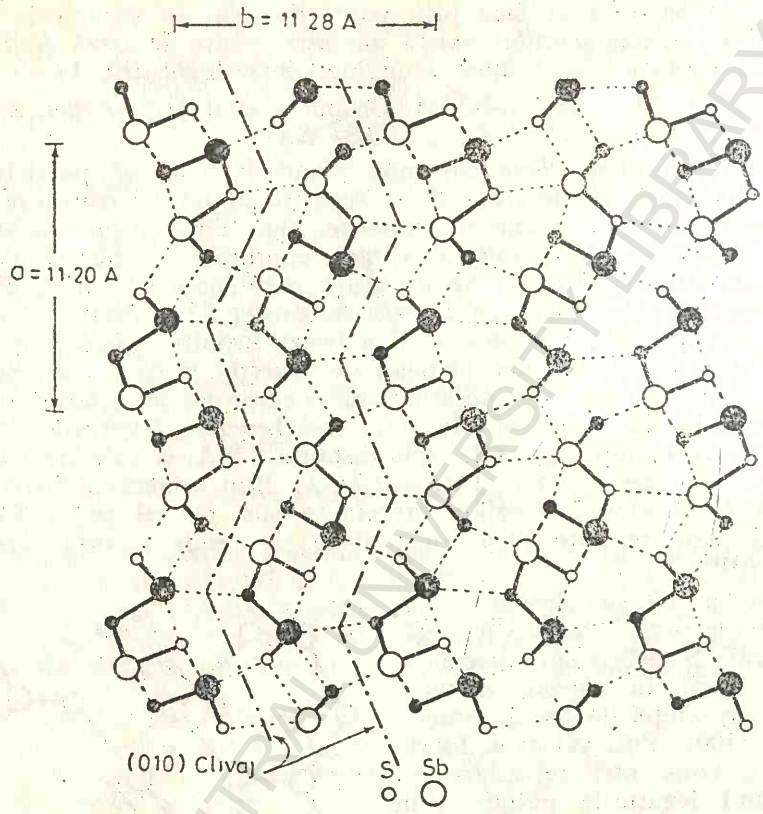


Fig. 170. Structura stibinei proiectată pe (010) [43].

Cealaltă jumătate, atomii Sb_{II} sînt înconjurați de 5 atomi de sulf, ansamblul delimitînd o piramidă patratică. În acest poliedru de pentacoordinare al stibiului, atomul central se proiectează în afara bazei piramidei. Distanțele $Sb_{II}-S$ în acest poliedru sînt 2,45, 2,68 și respectiv 2,85 Å. Bazele poliedrelor de coordinare sînt paralele cu axa *c*.

Folosind diferențele de electronegativitate între Sb și S, se calculează participarea ionică la legătura acestora: 12%.

Bismutina—Bi_2S_3 este izostructurală cu stibina. Grupul spațial *Pbnm*. $a_0 = 11{,}15$ Å, $b_0 = 11{,}29$ Å, $c_0 = 3{,}93$ Å.

Stibina este un semiconductor cu lățimea benzii interzise de 1,7 eV. Conducția are loc prin electronii eliberați termic din vacan-

țele ionilor de sulf care funcționează ca donori ; energia de activare este foarte mică, 0,6 eV. Bismutina este un conductor de tip n cu lățimea benzii interzise de numai 1,2 eV. Concentrația electronilor eliberați de vacanțe este însă considerabilă, de $10^{18}/cm^3$, întrucît aceștia nu sînt reținuți în capcanele rețelei. Astfel diferența între stibină și bismutină se manifestă și în mărimea foarte diferită a rezistivității, de 10^6 ohm/m pentru stibină și de $10-10^3$ ohm/m pentru bismutină, scăzînd pînă la 10^{-4} ohm/m pentru cristale pure obținute în laborator.

Compușii minerali AX_2. Structurile mai importante sînt cele ale piritei, marcasitei, krennerităului și molibdenitului.

Bisulfura de fier este dimorfă. În timp ce marcasita are un domeniu restrîns de formare, pirita este sulfura cea mai răspîndită.

În afara piritei, grupa mai cuprinde minerale rare izostructurale cu ale piritei : cattierit CoS_2, vaesit—NiS_2, hauerit—MnS_2 și sperrylit—$PtAs_2$; cu structură derivată li se asociază cobaltina CoAsS, gersdorffitul NiAsS și ullmannitul NiSbS.

Pirita, FeS_2, este izometrică. Grupul spațial $Pa3$, $Z = 4$, $a_0 = 5{,}42$ Å.

Structura amintește pe cea a clorurii de sodiu, în care Na^+ este înlocuit cu Fe iar Cl^- cu grupul molecular $(S_2)^{2-}$; cei doi atomi de sulf ai grupului molecular au centrul de simetrie în pozițiile ionilor de clor iar atomii de sulf se găsesc pe diagonalele octantelor celulei elementare, astfel ca un singur atom de sulf să fie îndreptat spre centrul octantului (fig. 171).

Distanța dintre cei doi atomi de sulf ai grupului molecular este de numai 2,18 Å, subliniind legătura lor covalentă. Fiecare atom de

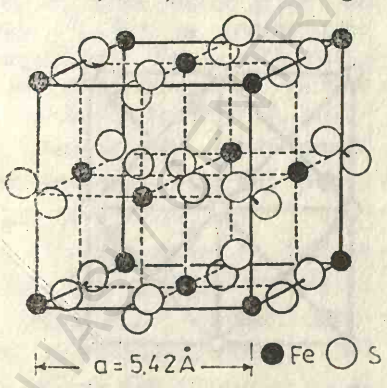


Fig. 171. Structura piritei.

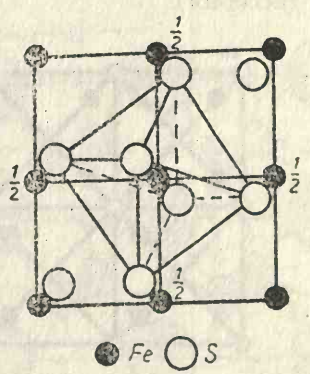


Fig. 172. Coordinarea octaedrică a fierului în structura piritei; proiecție pe (001).

sulf este coordinat tetraedric de asociatul său și de trei atomi de fier; grupele S_2 se găsesc dispuse între 6 atomi de fier. Distanța Fe—S are numai 2,26 Å (legătură covalentă). Fiecare atom de fier se mărginește cu 6 atomi de sulf, grupa octaedrică fiind ușor comprimată după o axă (fig. 172).

Dispoziția atomilor de sulf în proiecțiile pe (100) și (010) nu este aceeași, axele de simetrie fiind binare (fig. 173); aceasta corespunde simetriei binare a fețelor de cub, manifestată prin striuri paralele cu muchiile cubului.

Prin asemănare cu NaCl, se poate lua în considerare un model ionic al piritei $Fe^{2+}(S_2)^{2-}$; grupul $(S_2)^{2-}$ ar avea orbitalii $2p$ complet ocupați și un orbital antiliant $2p$. Configurația electronică a ionului Fe^{2+} este $3d^6$; în starea de spin ridicată 4 spini sînt desperechiați rezultînd astfel un moment magnetic care însă nu se observă la pirită; Fe^{2+} se află deci în stare de spin scăzut, lipsit de electroni desperechiați. Prin despicare în cîmp cristalin, tripletul t_{2g} este complet ocupat iar orbitalii e_g rămîn liberi. Datorită interacțiunii între Fe și S se asigură nu numai configurația de spin scăzut dar și legătura covalentă menționată. Modelul propus al benzilor este valabil și pentru alți compuși cu structura piritei. La banda de valență a acesteia contribuie orbitalii t_{2g} ai fierului și orbitalii antilianți moleculari ai grupului $(S_2)^{2-}$. Ca impurități conține Co, Ni, As, mai rar Mn. Piritele bogate în Cu sau Ni (donori) sînt semiconductori de tipul n; cele bogate în As (acceptor) sînt de tipul p. Celula se mărește cu conținutul în Ni ($a_0 = 5{,}50—5{,}57$ Å). Pirita de temperatură ridicată are vacanțe de sulf (donor), iar cea de temperatură scăzută vacanțe de fier (acceptor).

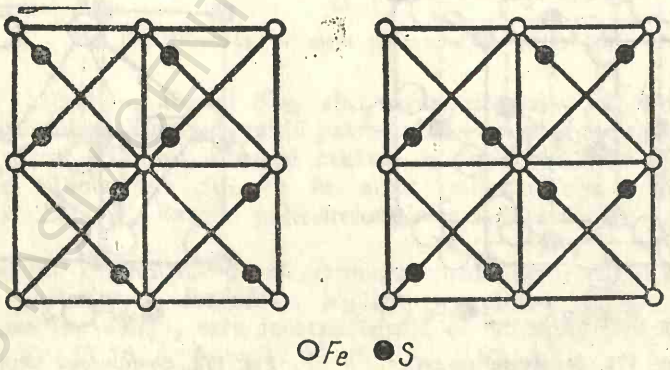


Fig. 173. Proiecția structurii piritei pe (100) și (010) [5].

Ținînd seama de înlocuirile posibile, se poate reda sub o formă generală chimismul compușilor înrudiți cu pirita: $A_4(X_2)_4$, în care A reprezintă unul sau mai multe metale bivalente iar X este simbolul pentru S, Se, Te, As și Sb. Prin înlocuirea grupului S_2 cu AsS sau SbS se pierde centrul de simetrie situate între cei doi atomi ai grupului S_2 iar axele ternare devin polare. Mineralele mai importante cu această structură sînt cobaltina, gersdorfitul și ullmannitul:

cobaltină	CoAsS	P	$a3$	$z = 4$	$a_0 = 5{,}61$ Å
gersdorffit	NiAsS	P	$a3$	$z = 4$	$a_0 = 5{,}71$ Å
ullmannit	NiAsSb	P	2_13	$z = 4$	$a_0 = 5{,}92$ Å

La temperatură ridicată S și As sînt distribuiți dezordonat pe cînd la temperatură scăzută formează grupări moleculare.

Structura electronică a haueritului MnS_2 ($a_0 = 6{,}10$ Å) este diferită; datele magnetice confirmă starea de spin ridicat a Mn^{2+} și ca urmare o legătură covalentă mai puțin pronunțată. În general duritatea ridicată a multor minerale din această grupă este datorită legăturilor covalente energice din structurile respective.

Marcasita—FeS_2 este rombică, grupul spațial *Pmnn*. Atomii de fier sînt dispuși în colțurile și centrul celulei elementare. Atomii de sulf sînt grupați cîte doi cu centrul de greutate în pozițiile $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ și $00\,\frac{1}{2}$ (fig. 174). Este remarcabilă și în cazul acesta dispoziția moleculei S_2 între două grupe de atomi de fier în configurație triunghiulară. Pe de altă parte fiecare atom de sulf se găsește în coordinare tetraedrică, vîrfurile tetraedrului distorsionat fiind ocupate de sulful gemen și de trei atomi de fier (fig. 174). Fiecare atom de fier se găsește în coordinare octaedrică cu poliedrul de coordinare puternic deformat. În direcția axei c atomii de fier alcătuiesc șiruri continue, cu aceeași echidistanță a acestora.

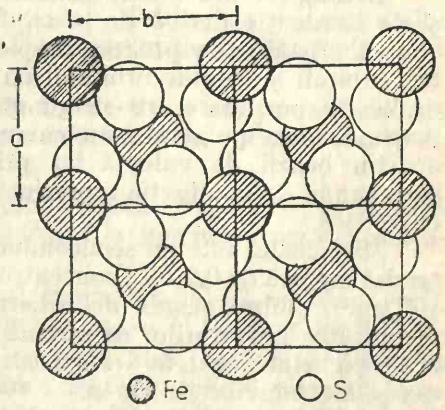


Fig. 174. Structura marcasitei.

Izostructurale cu marcasita sînt löllingitul, saffloritul şi rammelsbergitul; structuri derivate au mispichelul şi glaucodotul.

Marcasită FeS_2	*Pmnn*	$Z = 2$	$a_0 = 4{,}445$ Å	$b_0 = 5{,}425$ Å	$c_0 = 3{,}388$ Å
Löllingit $FeAs_2$	*Pmnn*	$Z = 2$	$a_0 = 5{,}25$ Å	$b_0 = 5{,}92$ Å	$c_0 = 2{,}85$ Å
Safflorit $(CoFe)As_2$	*Pbcm*	$Z = 2$	$a_0 = 5{,}26$ Å	$b_0 = 5{,}98$ Å	$c_0 = 294$ Å
Rammelsbergit $NiAs_2$	*Pmnn*	$Z = 2$	$a_0 = 4{,}79$ Å	$b_0 = 5{,}79$ Å	$c_0 = 3{,}54$ Å
Mispichel FeAsS	$P2_1/c$	$Z = 8$	$a_0 = 9{,}53$ Å	$b_0 = 5{,}69$ Å	$c_0 = 6{,}43$ Å $\beta \approx 90°$
Glaucodot (Co, Fe)AsS	$P2_1/c$	$Z = 8$	$a_0 = 9{,}64$ Å	$b_0 = 5{,}74$ Å	$c = 6{,}64$ Å $\beta \approx 90°$

În structura mispichelului polianionii sînt grupe AsS; fiecare atom de fier este înconjurat de trei atomi de arsen şi de trei atomi de sulf, dispuşi asimetric în jurul atomului de fier datorită diferenţei între razele atomilor de S—1,84 Å şi de As—2,22 Å. Astfel Fe—S 2,25 Å iar Fe—S 2,35 Å. Comparînd dispoziţia atomilor de As şi S în celulele asemănătoare marcasitei, se observă că atomii de As şi S se schimbă între ei dacă privim celula marcasitei în direcţiile *a* şi *c*. Aceasta înseamnă că parametrii *a* şi *c* ai celulei mispichelului sînt de două ori mai mari decît ai marcasitei, pentru a cuprinde totalitatea poziţiilor atomilor caracteristici structurii.

Löllingitul are banda interzisă de 0,22 eV. Benzile de valenţă şi de conducţie derivă de la tripletul t_{2g} ocupat de 6 electroni; în cîmpul cristalin se produce despicarea nivelelor energetice ale celor trei orbitali şi anume orbitalul cu lobul de-a lungul axei *c* a octaedrului de coordinare are energie mai ridicată, iar ceilalţi doi cu lobii perpendiculari pe axa *c* au energie mai scăzută. Aceştia din urmă aparţin benzii de valenţă iar primul celei de conducţie: trecerile spre banda de conducţie reprezintă tranziţii între aceste două nivele energetice.

Mispichelul este un semiconductor intrinsec de tip *n* cu o bandă interzisă îngustă de 0,2 eV; concentraţia purtătorilor de sarcină este de $10^{20}/cm^3$. Ţinînd seama de rezistivitatea ridicată ($6 \cdot 10^{-4}$ ohm/m) mobilitatea purtătorilor de sarcină este redusă. Caracterul se schimbă la mispichelul bogat în arsen (acceptor), mineralul devenind în acest caz semiconductor de tip *p*.

Molibdenit—MoS_2. Hexagonal; grupul spaţial $D^4_{6h} - C\ 6mmc$. $Z = 2$. $a_0 = 3{,}16$ Å, $c_0 = 12{,}32$ Å.

Structura molibdenitului se prezintă ca o succesiune de strate formate din fîşii de atomi de molibden prinse între fîşii de atomi de sulf. Succesiunea fîşiilor de atomi de sulf este *ABAB*. În fiecare strat atomii de molibden sînt coordinaţi de 6 atomi de sulf, avînd configuraţia unei prisme trigonale, diferită de coordinaţia octaedrică. (Fig. 175). Distanţele între atomii de milibden şi de sulf sînt de 2,42 Å iar unghiurile S—Mo—S de 82° şi respectiv 135°.

Sulfura de molibden oferă un caz de politipie. Politipul comun 24 are două strate în celula convenţională; este cel mai răspîndit. 80% dintre ocurenţele de molibdenit adoptă această structură. Politipul 3*H*, romboedric, posedă 3 strate care se succed de-a lungul axei *c*, de unde valoarea $c_0 = 18{,}4$ Å a acestuia celelalte elemente geometrice rămînînd aceleaşi. Distanţele Mo—S = 2,42 Å şi S—S = 3,16 Å demonstrează caracterul covalent al legăturilor, în acord cu alte date privind mobilitatea ridicată a electronilor şi golurilor care implică delocalizarea acestora. Legăturile între strate sînt de natura forţelor Van der Waals; ca în multe alte structuri stratificaţia, clivajul bazal şi translaţiile în acest plan sînt expresia acestor forţe slabe.

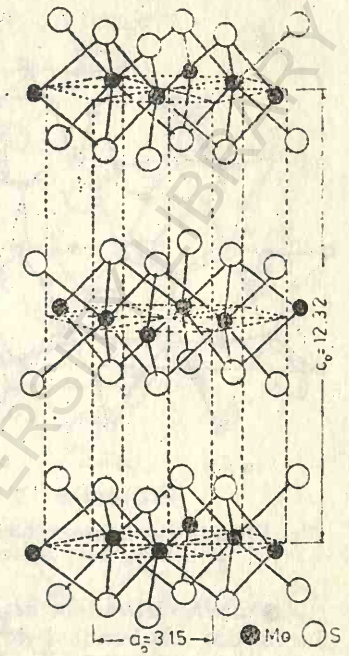


Fig. 175. Structura molibdenitului [43].

Molibdenitul este un bun conductor de tip *n* sau *p*, cu puternică anizotropie a rezistivităţii, sensibil inferioară în planul bazal; de exemplu $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp} \approx 3000$.

Sulfosăruri. Mulţi compuşi din această grupă au compoziţii extrem de complexe, aşa cum s-a arătat la începutul acestui subcapitol.

Pirargirit—Ag_3SbS_3. Hexagonal, grupul spaţial $C^6_{3v} - R3c$. $Z = 2$; $a_0 = 7{,}01$ Å, $\alpha = 104°04''$ şi respectiv $a_0 = 11{,}04$ Å, $c_0 = 8{,}72$ Å.

Reţeaua este romboedrică. Grupările SbS_3 formează piramide scunde înlănţuite după axe ternare; toate grupările piramidale au vîrful în acelaşi sens (fig. 176). Distanţa între stibiu şi sulf este de 2,45 Å. Piramidele înlănţuite sînt superpozabile prin efectul pla-

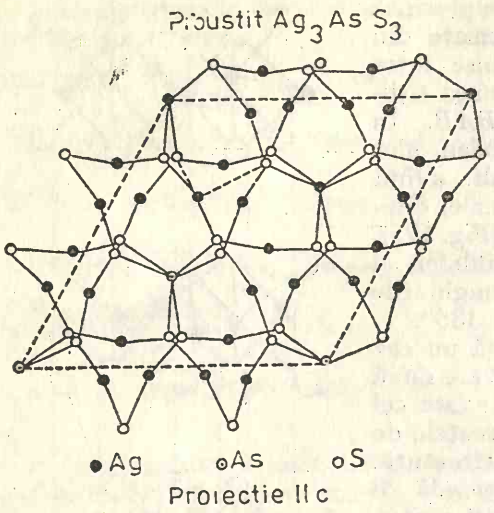


Fig. 176. Structura proustitului proiectată în direcția axei ternare.

nelor de simetrie cu alunecare verticală *c*. Legăturile Sb—S sînt puternic covalente prin schimb de electroni între orbitalii Sb S*p* și S 3*p*. Grupurile SbS_3 sînt legate între ele prin atomi de argint, distanța S—Ag fiind de 2,2 Å. Proustitul Ag_3AsS_3 este izostructural cu pirargiritul $a_0 = 10{,}82$ Å $c_0 = 8{,}09$ Å. Distanța As—S este de 2,25 Å.

Banda interzisă este de 2 eV; proustitul este transparent atît pentru radiațiile roșii cît și pentru cele din infraroșul apropiat, de unde culoarea sa rubinie. Rezistivitatea este apreciabilă, uneori peste 10^4 ohm/m.

● *Sulfosăruri cu arsen și plumb*. Parte din sulfosărurile de plumb din zăcămîntul de la Lengenbach (Valea Binn, Elveția) au remarcabile înrudiri structurale. Dufrénoysitul, rathitele, liveingitul și baumhaueritul sînt stratificate, iar dimensiunile celulelor elementare sugerează configurații asemănătoare (tabelul 15).

Tabelul 15. **Dimensiunile celulelor elementare (în Å) ale unor sulfosăruri cu As și Pb.**

		Grup. sp	a_0	b_0	c_0	β
Dufrénoysit	$Pb_8As_8S_{20}$	$P2_1$	7,91	25,80	8,43	90°21′
Rathit I-a	$Pb_7As_9S_{20}$	$P2_1$	7,81	25,80	8,43	90°
Rathit III	$Pb_7As_{10}S_{20}$	$P2_1$	24,32	7,91	8,43	90°
Rathit I	$(Pb, Tl)_6As_{10}S_{20}$	$P2_1/a$	25,16	7,94	8,44	100°28′
Liveingit	$Pb_{17}As_{27}S_{56}$	$P2_1$	8,43	70,90	7,81	90°
Baumhauerit	$(Pb, Tl)_{11}(As, Ag)_{17}S_{36}$	$P1$	22,78	8,33	7,90	97°24′

În edificiul dufrénoysitului stratele sînt dispuse după (010). Celula elementară cuprinde două strate. În fiecare din acestea se distinge o zonă largă în care se află 4 atomi de plumb asociați cu lanțuri finite alcătuite din grupuri piramidale AsS_3 avînd cîte un atom comun de sulf; formula generală a acestor lanțuri este As_nS_{2n+1}.

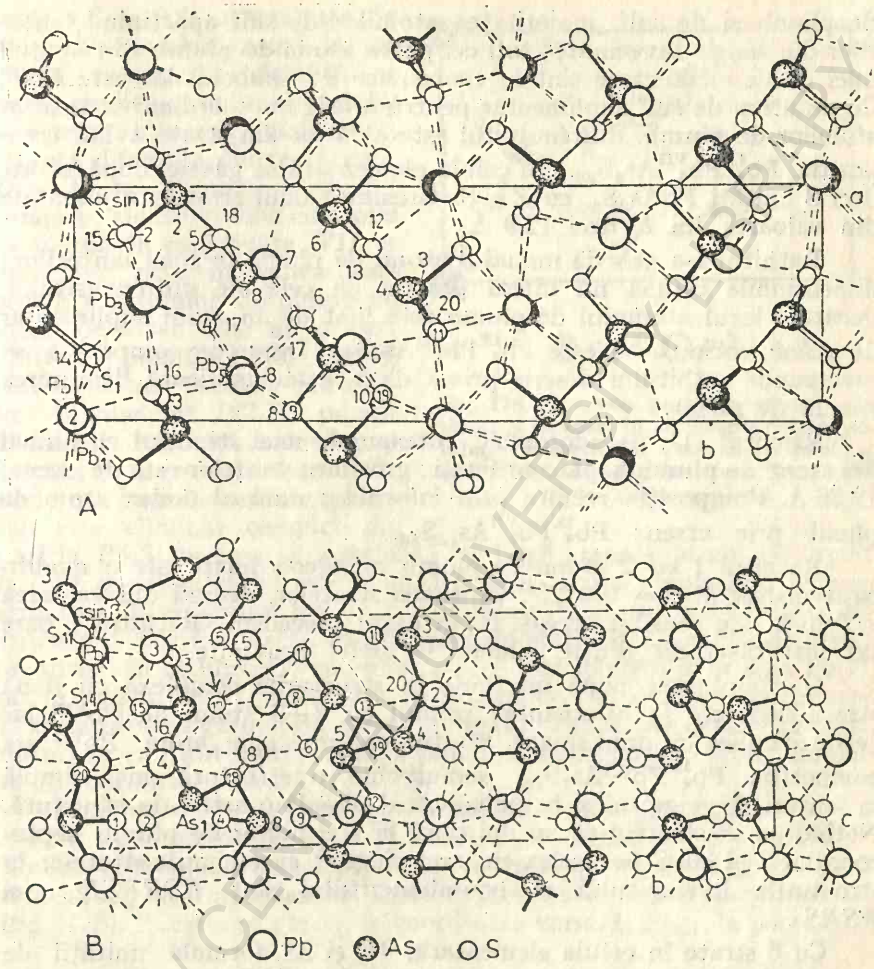


Fig. 177. Dufrénoysit. *A* — proiecția structurii după muchia *c*; *B* — proiecția structurii după muchia *a*.

Fiecare strat cuprinde, în limitele celulei elementare, un lanț As_3S_7, un lanț As_4S_9 și o piramidă AsS_3. Compoziția unei astfel de zone este așadar $Pb^{VII}As_8S_{19}$, simbolul Pb^{VII} semnificînd că fiecare dintre acești atomi sînt înconjurați de 7 atomi de sulf (fig. 177). Aceste zone de compoziția arătată sînt separate prin un nivel de grupe de atomi

de plumb și de sulf, majoritatea atomilor de sulf aparținînd lanțurilor din zonele învecinate; toți cei patru atomi de plumb din spațiul unei celule elementare sînt în coordinare 9; simbolul lor este Pb^{IX}. Cu un atom de sulf suplimentar pentru a asigura coordinarea tuturor atomilor de plumb, dufrénoysitul este alcătuit din strate avînd compoziția $Pb_4^{IX}Pb_4^{VII}As_8S_{20}$. În celula elementară se găsesc două strate deci 8 unități $PbAs_2S_5$, cu $Z = 8$. Grosimea unui strat este jumătate din valoarea lui *b*, deci 12,9 Å.

Rathitul I-a posedă numai 3 atomi de plumb în zona lanțurilor; dimensiunile celulei nu diferă practic de cele ale dufrénoysitului, deoarece locul atomului de plumb este luat de un atom suplimentar de arsen; formula sa este $Pb_4^{IX}Pb_3^{VII}As_9S_{20}$. Deoarece compoziția sa corespunde rathitului descris prima dată, este justificată denumirea simplă de rathit.

Rathitul III, pseudorombic, corespunde unei structuri cu numai doi atomi de plumb heptacoordinați; grosimea stratelor este de numai 12,36 Å. Compoziția rezultă prin înlocuirea unui al doilea atom de plumb prin arsen: $Pb_4^{IX}Pb_2^{VII}As_{10}S_{20}$.

Rathitul I cu 2 atomi de plumb heptacoordinați este o modificație distinctă, $\beta = 100°25'$. Grosimea stratelor, dedusă din valoarea $a/2 \sin \beta$ este sensibil aceeași ca în cazul precedent. Rathitul I pare cel mai răspîndit dintre mineralele astfel denumite.

O complicație nouă intervine în structurile complexe cu două strate distincte în alternanță: primul cu 2—3 atomi de Pb^{VII} iar cel de al doilea cu unul singur. Stratul cu un singur atom Pb^{VII} are compoziția $Pb_4^{IX}Pb^{VII}As_7S_{16}$, semnificînd o structură mai simplă în lanțuri. Liveingitul și baumhaueritul posedă o astfel de structură. Notînd cu *R* stratele ce au doi pînă la trei atomi de plumb heptacoordinați și cu *S* pe acelea cu unul singur; succesiunile stratelor în structurile liveingitului și baumhaueritului sînt *RSRRSR* ... și *RSRS* ...

Cu 6 strate în celula elementară, 4*R* și 2*S*, formula unității de bază a liveingitului adică stratul complex *RSR* este $Pb_{19}As_{25}S_{56}$ plecînd de la un strat *R* cu 3 atomi de plumb heptacoordinați și $Pb_{17}As_{27}S_{56}$ în cazul a numai doi atomi de plumb.

Pentru baumhauerit cu stratul de bază *RS*, compozițiile în cele două situații de mai sus sînt $Pb_{12}As_{16}S_{36}$ și $Pb_{11}As_{17}S_{36}$. Folosind datele analitice existente și ținînd seama de stabilitatea numărului de atomi de plumb în coordinație IX și a compoziției stratului *S*, rezultate din analizele structurale, se observă că numărul atomilor de plumb heptacoordinați în rathite, liveingit și baumhauerit variază

între 1,8 și 2,8. Alternanța în proporție variabilă, a unor strate *R* cu compoziție definită ar putea explica chimismul variabil al acestor minerale. Este interesantă diferența dintre stratele *D* și *R* în ansamblul acestor compuși, ale căror zone cu atomi de plumb în coordinare VII se deosebesc prin înlocuirea succesivă a atomilor de plumb cu atomi de arsen. Dar nu oricare dintre ei; pozițiile Pb(6) și Pb(8) sînt rezervate exclusiv plumbului. În liveingit *R*(2,7), poziția Pb(5) este înlocuită în întregime iar Pb(7) în mică măsură. În structura baumhauerítului plumbul este eliminat complet din poziția Pb(5) în care se instalează pe lîngă arsen și atomi de argint la care coordinația VI este realizată prin ușoare deplasări. Atît în structura liveingitului cît și a baumhauerítului se realizează o dedublare a poziției As(7), locații ocupate statistic de atomi de arsen. În sfîrșit, în răthitul -I, plumbul nu se mai găsește în poziția Pb(7), iar în locația As(7), dedublată în poziții de coordinare diferită, cea hexacoordinată găzduiește atomi de argint. Taliul este deseori prezent, uneori în cantitate apreciabilă. Taliul pare să prefere pozițiile plumbului în coordinare ridicată (tab. 16).

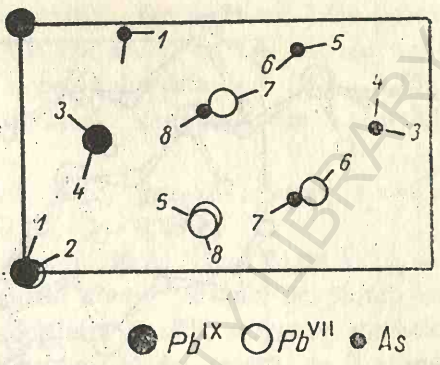


Fig. 178. Corelarea pozițiilor atomilor de plumb și de arsen în structurile dufrenoysitului, liveingitului, baumhauerítului și răthitului I, folosind ca referință conturul celulei dufrenoysitului.

Heteromorfit — $Pb_7Sb_8S_{19}$. Monoclinic. Grupul spațial $C\,2/c$. $Z = 4$. $a_0 = 13{,}628$ Å, $b_0 = 11{,}943$ Å, $c_0 = 21{,}283$ Å; $\beta = 90°55'$. Sb este coordinat trigonal piramidal de către atomi de S. Patru piramide SbS_4 alcătuiesc lanțuri limitate conectate prin atomi de plumb (fig. 178). Aceștia se găsesc în coordinare variată, $Pb_{(1)}$ în coordinare

Tabelul 16. **Corelarea pozițiilor atomice**

Poziția	*D*	*L*	*B*	*R*—*I*
Pb(5)	Pb	As	Ag,As	Ag,As
Pb(6)	Pb	Pb	Pb	Pb
Pb(7)	Pb	Pb,As	Pb,As	As
Pb(8)	Pb	Pb	Pb	Pb
As(7)	As	As_a,As_b	As_a,As_b	As,Ag

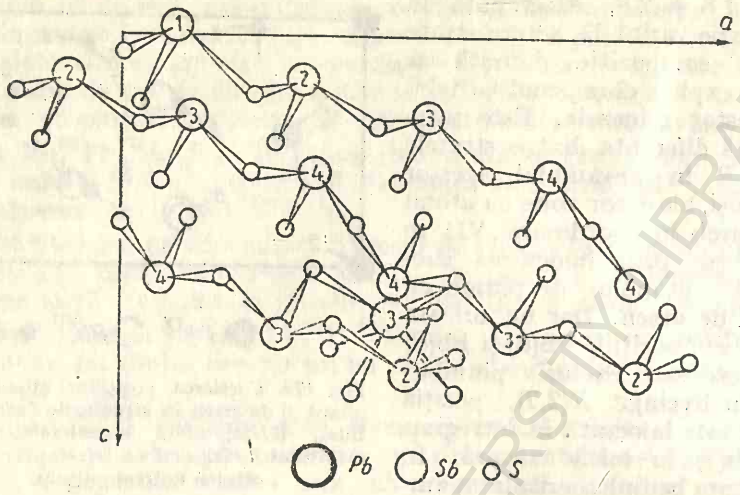


Fig. 179. Configurația lanțurilor piramidale în structura heteromorfitului.

8, $Pb_{(2)}$ și $Pb_{(3)}$ în coordinare 6 și $Pb_{(4)}$ în coordinare 7. Celula conține 18 atomi $Pb_{(1)}$ în poziții speciale pe axe binare, cu distanța Pb—S între 2,86 și 3,60 Å. $Pb_{(2)}$ și $Pb_{(3)}$ au poziții generale în coordinare octaedrică distorsionată cu Pb—S între 2,74 și 3,30 Å. $Pb_{(4)}$ se găsește de asemenea în poziție generală și este înconjurat de 7 atomi de S, distanța Pb—S între 2,80—3,33 Å. $Sb_{(2)}$, $Sb_{(3)}$ și $Sb_{(4)}$ au poziții generale, în coordinare trigonal-piramidală.

Atomii $S_{(1)}$ se găsesc pe axe binare, legați de piramidele ce conțin atomii de Sb, formînd cu aceștia o grupă Sb_8S_{17}; cu raportul S/Sb = 2,4, heteromorfitul aparține grupei III în clasificarea lui Nowacki și anume grupei plagionitului, împreună cu semseytul și fülöppitul. Formula generală a acestor sulfosăruri este $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$.

Cosalit — $Pb_2Bi_2S_5$. Rombic, grupul spațial *Pbnm*, $Z = 8$. $a_0 = 19{,}10$ Å, $b_0 = 23{,}91$ Å, $c_0 = 4{,}06$ Å.

Structura, foarte complexă, cuprinde domenii avînd configurația galenei și care sînt legate marginal prin atomi de Pb în coordinație 8 datorită deformării locale a rețelei.

Structura cosalitului se aseamănă astfel unei structuri deformate de galenă. În această structură se individualizează lanțuri BiS_2 para-

lele cu axa c. Atomii de plumb, în interstiții, fac legătura între patru lanțuri prin dispozitivul S—PbS. Alți doi atomi de sulf nu sînt asociați cu Bi ci numai cu Pb. Formula cosalitului este deci $(BiS_2)_4S_2Pb_4$ scoțînd în evidență și coordinația atomilor de plumb: $(BiS_2)_2S\ Pb^{VI}Pb^{VIII}$.

Meneghinit — $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$. Rombic, grupul spațial $Pmn2_1$. $Z = 2$; $a_0 = 11{,}363$ Å, $b_0 = 24{,}057$ Å, $c_0 = 8{,}28$ Å.

O subcelulă cu parametrii $a_0 = 11{,}36$ Å, $b_0 = 24{,}06$ Å, $c_0 = 4{,}23$ Å are simetria grupului spațial *Pbnm*. Atomii de plumb se învecinează cu 7 atomi de sulf. Celelalte poziții, ocupate statistic de Sb și Pb, alcătuiesc o ambianță octaedrică deformată, cu 3 atomi de S la distanțe mai mici, formînd lanțuri de piramide trigonale (Sb, Pb)S_3. Aceste lanțuri explică dezvoltarea aciculară a mineralului. Domeniile cu structura galenei se dezvoltă în direcțiile c și a. Suprastructura cu 24 c_0 este justificată de prezența și interpretarea unor reflexe de difracție intermediare. Alte sulfosăruri similare sînt caracterizate prin dimensiunile c_0:

Fizelyt	$c_0 = 4{,}36 \times 2$ Å
Ramdohrit	$c_0 = 4{,}29 \times 6$ Å
Andorit	$c_0 = 4{,}26 \times 12$ Å
Sartorit	$c_0 = 4{,}18 \times 20$ Å

Tetraedritul, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, este cubic și posedă structură înrudită cu cea a blendei. Grupul spațial $T_d^3 - I\,\bar{4}3m \cdot a_0 = 10{,}34$ Å. Celula convențională cuprinde 8 celule asemenea blendei. Pozițiile atomilor de Zn din acestea din urmă sînt ocupate de 3 atomi de Cu și unul de Sb; subcelula conține numai trei atomi de sulf din cei 4 care se găsesc în celula blendei. Pozițiile vacante ale sulfului cît și atomii de stibiu sînt dispuși pe axele ternare ale celulei cubice cuadruple, astfel ca cele ocupate să nu se intersecteze.

În acest cadru structural apar unele restricții; atomii de Sb se învecinează întotdeauna cu o vacanță a sulfului. În felul acesta nu sînt coordinați tetraedric ci se găsesc în vîrful unei piramide ternare SbS_3, configurație caracteristică sulfosărurilor. Unghiurile dintre legăturile S—Sb—S $\approx 95°8'$.

Și atomii de cupru se găsesc în două configurații distincte: una dintre ele corespunde configurației tetraedrice regulate din structura blendei, iar cealaltă se găsește în coordinare triechiunghiulară cu distanța Cu—S de 2,234 Å și 2,272 Å.

Numărul pozițiilor echivalente, simetria lor punctuală și coordonatele atomilor sînt

$Cu_{(1)}$	12	$\bar{4}$	0,250, 0,500, 0
$Cu_{(2)}$	12	*mm*	0,215, 0, 0
Sb	8	3*m*	0,268, 0,268, 0,268
$S_{(1)}$	24	*m*	0,115, 0,115, 0,361
$S_{(2)}$	2	$\bar{4}3D$	0, 0, 0

$S_{(2)}$ este coordinat de $6Cu_{(2)}$ la distanțe de 2,234 Å formînd un octaedru regulat. $S_{(1)}$ este coordinat tetraedric de $2Cu_{(1)}$ la 2.342 Å, $1Cu_{(1)}$ la 2,272 Å și 1 Sb la 2,446 Å. Unghiurile muchiilor tetraedrului diferă sensibil de valoarea 109°28′.

Cele trei legături de 2,446 Å ale stibiului cu atomii de sulf sugerează legături covalente puternice prin orbitalii Sb 3*p*. Încapacitatea de a forma a patra legătură explică vacanțele atomilor de sulf față de configurația structurală a blendei. Astfel rețeaua tetraedritului nu poate fi considerată decît formal ca derivată din cea a blendei, întrucît gruparea SnS_3 are alt poliedru de coordinare. Compoziția chimică este de fapt mai complexă prin înlocuirea Sb prin As și a Cu cu Zn, Ag, Fe, Hg, Pb. Sulfoarseniura de cupru corespunzătoare este tennantitul, $Cu_{12}As_{14}S_{13}$ cu $a_0 = 10{,}21$ Å.

D. OXIZI ȘI HIDROXIZI

Vor fi examinate mineralele ce sînt oxizi anhidri în ordinea participării crescînde a ionului de oxigen: Cu_2O, MgO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, $FeTiO_3$, Fe_3O_4 și alte minerale de tipul spinelului, SiO_2, TiO_2, SnO_2; vor fi discutate în continuare și structurile următorilor hidroxizi $Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$, $AlO(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeO(OH)_2$.

Cuprit — Cu_2O. Grupul spațial $O_h^4 - P\,n3m$. $Z = 2$. $a = 4{,}27$ Å. Ionul central este coordinat tetraedric de 4 ioni de Cu, care sînt localizați la jumătatea distanței dintre ionul central și 4 din

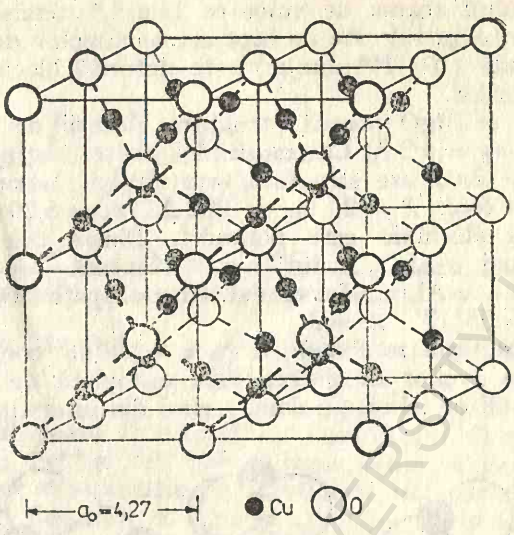


Fig. 180. Structura cuprităului [43].

ionii situaţi în colţurile celulei, distanţa Cu—O fiind de 1,85 Å (fig. 180). În ansamblul reţelei ionii de cupru formează o reţea cubică cu feţe centrate (complex reticular $Fm3m$). Structura cuprităului poate fi privită ca întrepătrunderea a două reţele, a ionilor de oxigen şi a celor de cupru. Fiecare ion de cupru este înconjurat de numai doi ioni de oxigen, astfel că cele două reţele, deplasate una faţă de cealaltă cu distanţa Cu—O după diagonala cubului nu prezintă o legătură continuă între ele.

Modelul ionic nu este însă satisfăcător datorită valorii reduse a distanţei Cu—O faţă de suma razelor respective. Pe de altă parte coordinarea tetraedrică necesită hibridizarea nivelelor $2s$ şi $2p$ ale atomului de oxigen. Aceşti orbitali interacţionează cu orbitalii Cu $3d$, despicaţi în cîmpul cristalin linear, cu formarea orbitalilor de legătură $3d\sigma$.

Cuprităul are totdeauna deficit de cupru, prin vacanţe. La nivelul acestora se pot crea goluri prin reacţia

$$V_{Cu}^{\square} \rightarrow V_{Cu}^{\bullet} + h$$

$V^{\square}$ — vacanţă atomică

$V^{\bullet}$ — vacanţă ionică

h — gol

Astfel, ținînd seama de valoarea benzii interzise ≈2eV și de aceste vacanțe, cupritul este de fapt semiconductor de tip p. Rezistivitatea ridicată ($10-10^9$ ohm/m) este datorită blocării electronilor la nivelul golurilor.

Periclazul — MgO posedă structura clorurii de sodiu. Clivajul cubic perfect. $a_0 = 4{,}2$ Å. Ca impurități poate conține Fe, Mn, Zn.

Zincitul — ZnO are structura wurtzitului. Hexagonal. Grupul spațial C_{2v}^4 — *C6mc*. $Z = 2$. $a_0 = 3{,}22$ Å, $c_0 = 5{,}20$ Å.

Oxidul de aluminiu este polimorf. Dintre cele 7 modificații cunoscute numai α-Al_2O_3 se întîlnește în natură.

Corindon — α-Al_2O_3. Hexagonal. Grupul spațial $D_{3d}^6 - R\,3c$. $a_0 = 5{,}13$ Å; $\alpha = 55°17'$; $Z = 2$.

O rețea multiplă romboedrică cu $\alpha = 86°46'$ conține 8 grupări Al_2O_3. Rețeaua ionilor de oxigen este apropiată de cea compactă hexagonală. Ionii de Al ocupă două treimi din interstițiile octaedrice.

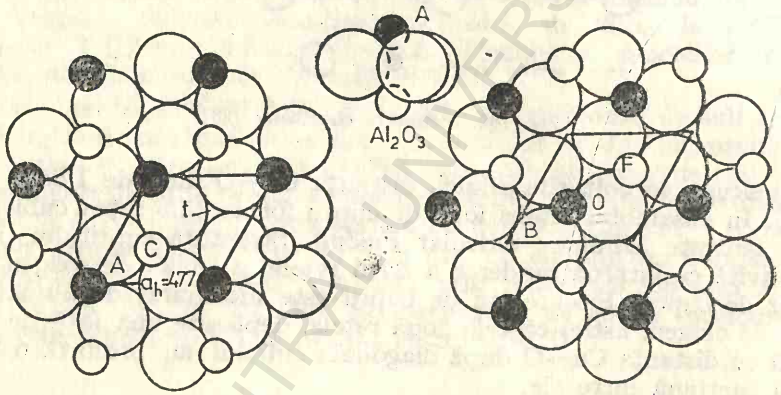


Fig. 181. Structura corindonului. Dispoziția atomilor de aluminiu în interstițiile rețelei compacte hexagonale a atomilor de oxigen. Succesiunea a două plane reticulare cu atomi de oxigen.

În fig. 181 sînt individualizate grupe Al_2O_3 avînd ionii de oxigen coplanari. Centrul de simetrie corelează grupele haşurate de cele nehaşurate.

Poziția ocupată de ionul de aluminiu se repetă astfel ca cei 3 ioni de oxigen ai nivelului B să intre în coordinarea octaedrică a ionilor de aluminiu situați între $A_1 \| B$ și BA_2. Izolînd aceste grupări cei trei oxigeni coplanari ai nivelului B asociați cu 2 ioni de aluminiu redau gruparea Al_2O_3 sugerată de schița structurală a celulei romboedrice.

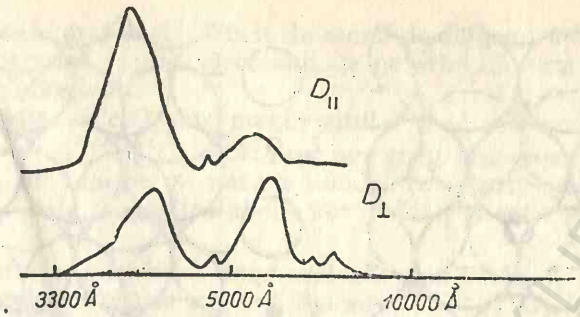


Fig. 182. Curba de absorbție a radiațiilor luminoase de către rubin.

Corindonul poate fi colorat cu impurități: Cr (rubin), Fe+Ti albastru (safir), Fe^{3+} și Fe^{2+} galben brun, verde. Culoarea este datorită elementelor de tranziție, în coordinare octaedrică, cu electronii $3d$ pe orbitalii despicați în cîmpul cristalin, t_{2g} și e_g. Cristalul absoarbe energia necesară tranziției între orbitalii t_{2g} și e_g. Spectrul de absorbție al rubinului are un maxim situat în domeniul galben, astfel că prin transmisie mineralul apare roșu. Rubinul este dicroic; absorbția $\perp c$ 5550 Å, și $\parallel c$ 5300 Å (fig. 182).

Oxidul feric este de asemenea polimorf. Modificația izostructurală cu corindonul este hematitul.

Hematit — Fe_2O_3. Hexagonal. Grupul spațial $D_{3d}^6 - R\,3c$.

$$a_{0r} = 5{,}427\ \text{Å} \qquad \alpha = 55°18' \qquad Z = 2$$

$$a_{0h} = 5{,}034\ \text{Å} \qquad c_{0h} = 13{,}749\ \text{Å} \qquad Z = 6$$

Atomii de oxigen se găsesc în impachetare hexagonală compactă, deformată. În fiecare plan atomii de oxigen alcătuiesc o rețea triechiunghiulară cu distanțe de 2,6 Å față de 2,8 Å în rețea nedeformată. Șirurile de ioni Fe^{3+} lasă liber un interstițiu la trei poziții succesive de coordinare octaedrică. Atomii de fier sînt deplasați în rețeaua deformată a ionilor de oxigen cu 0,3 Å de-a lungul axei c, într-un sens sau altul. Distanțele Fe—O măsoară astfel 1,91 Å și respectiv 2,06 Å.

În funcție de impurități și de deficitul în oxigen, hematitul este semiconductor de tip n sau p. Rezistivitatea este apreciabilă: 100 ohm/m. Prezintă anizotropie accentuată, $\rho\parallel$ depășind de cîteva ori valoarea $\rho\perp$. Planele alternative de atomi de fier au magnetizare opusă. La temperatura ordinară momentele magnetice sînt orientate

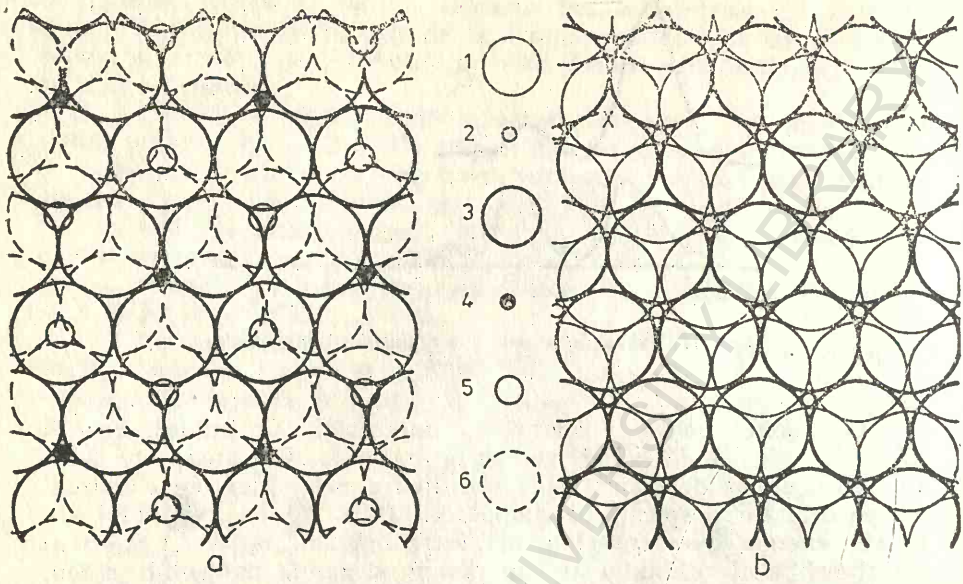


Fig. 183. Structura spinelului proiectată în direcția unei axe ternare. Edificiul este o împachetare compactă de ioni de oxigen cu ioni de magneziu în interstiții tetraedrice și ioni de aluminiu în interstiții octaedrice (spinel direct). Succesiunea poate fi urmărită în figurile *a* și *b* care se suprapun, stratul inferior de ioni de oxigen (cercuri pline groase) al pachetului *b* fiind identic cu stratul superior al pachetului *a*. În primul strat de interstiții sînt ocupate numai interstiții octaedrice (*2*) iar în cel inferior atît interstiții octaedrice (*4*) cît și interstiții tetraedrice (*5*);
1 — ioni de oxigen; *2* — ioni de aluminiu; *3* — ioni de oxigen; *4* — ioni de aluminiu; *5* — ioni de magneziu; *6* — ioni de oxigen.

în planul bazal; sub —20°C sînt dispuse în direcția axei ternare. Totuși hematitul arată slab magnetism remanent, datorită faptului că momentele de spin nu sînt perfect antiparalele.

Distanțele diferite între atomii de oxigen arată că legăturile covalente se rezumă la grupele cu aranjament triechiunghiular. Din mărimea redusă a distanței Fe—O în raport cu suma razelor se poate deduce o oarecare covalență, cel puțin față de ionii de oxigen mai apropiați. Despicarea nivelului $3d$ al ionului feric determină formarea a două nivele $(t_{2g})^3$ și $(e_g)^2$ cu electroni neîmperechiați. Diferența de energie a acestor nivele este de 2 eV, explicînd prin tranziții în spectrul vizibil și în domeniul violet culoarea roșie a hematitului în lumină transmisă.

Hematitul curat arată deficit de atomi de oxigen ; aceste vacanțe reprezintă capcane pentru electronii de pe orbitalii externi ai cationilor de fier învecinați.

Modificația γ-Fe_2O_3 este maghemitul.

Spinelii — $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$ alcătuiesc un grup numeros, cu trei serii de minerale, în funcție de natura ionului trivalent : seria spinelului — $MgAl_2O_4$, seria magnetitului — $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ și seria cromitului — $Fe^{2+}Cr_2^{3+}O_4$.

Structura are la bază împachetarea compactă a atomilor de oxigen. În celula elementară sînt 8 unități $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$, deci în total 32 atomi de oxigen (fig. 183). În raport cu acest număr, în celula spinelului se găsesc 32 interstiții octaedrice și 64 interstiții de coordinare tetraedrică. Ansamblul pozițiilor în coordinare tetraedrică are poziții analoage atomilor de carbon în celula diamantului.

După distribuția cationilor în aceste poziții se disting două tipuri structurale, normală *N* și inversă *I*. Astfel

tipul *N*	$8X^{2+}$	în interstițiile tetraedrice *A* și $16Y^{3+}$ în interstițiile octaedrice *B*
tipul *I*	$8Y^{3+}$	în interstițiile *A* și $8X^{2+} + 8Y^{3+}$ în interstițiile *B*

(*X* poate fi Mg, Fe^{2+}, Zn, Mn, Ni).

Formulele celor două tipuri sînt

spinel *N* $\quad X[Y_2]O_4$

spinel *I* $\quad Y[XY]O_4$

Spineli *N* sînt $ZnAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ și $MnAl_2O_4$
Spineli *I* sînt $Fe^{3+}MgFe^{3+}O_4$, $MgTiMgO_4$, $Fe^{3+}TiFe^{2+}O_4$

În aceste minerale din totalul de 32 respectiv 64 interstiții, sînt ocupate de cationi numai 8 poziții de coordinare tetraedrică și 16 poziții de coordinare octaedrică.

Se cunosc și spineli intermediari, de exemplu spinel cu 7 cationi trivalenți și 1 atom bivalent în poziții de coordinare tetraedrică ; aceștia primesc simbolul 7/8 *I*. Spinelii cristalizează în sistemul cubic. Grupul spațial $F\,d3m$; $Z = 8$; spinel $a_0 = 8{,}102$ Å ; magnetit $a_0 = 8{,}391$ Å ; cromit $a_0 = 8{,}361$ Å.

Văzută pe o față de cub structura apare ca succesiunea a două orientări diferite ale aceleiași configurații. În prima configurație lanțuri diagonale de grupări octaedrice sînt legate prin cationi în coordinare tetraedrică astfel că poliedrele de coordinare au cîte un colț

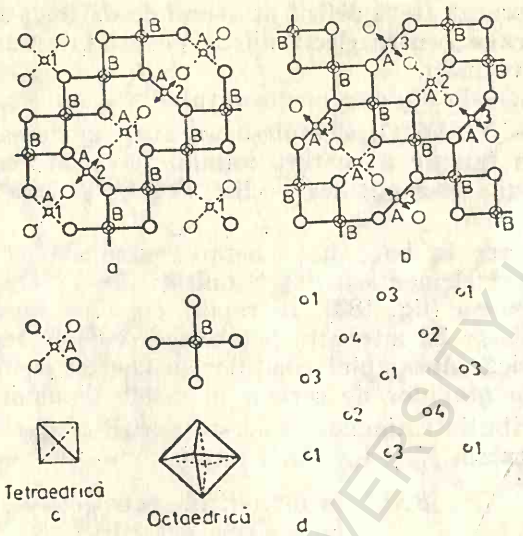


Fig. 184. Structura spinelului proiectată pe o față de cub [5].

comun. În stratul următor întreaga configurație apare rotită cu 90° iar celula conține patru astfel de strate suprapuse (fig. 184).

Diferențele între energiile de stabilizare în coordinațiile octaedrice și tetraedrice reprezintă afinitate pentru pozițiile octaedrice. Ionii trivalenți Cr^{3+}, V^{3+} și Mn^{3+}, cu mare afinitate pentru pozițiile octaedrice, dau spineli *N*. Dimpotrivă, ionii bivalenți cu mare afinitate pentru pozițiile octaedrice (de ex. Ni^{2+}) dau spineli *I*. Neavînd preferință pentru pozițiile octaedrice, natura spinelilor cu Fe^{3+} și Mn^{2+} va depinde de preferințele partenerilor.

Seria spinelului		*Seria magnetitului*		*Seria cromitului*	
$MgAl_2O_4$	spinel	$MgFe^{3+}O_4$	magnezioferit	$MgCr_2O_4$	magneziocromit
$Fe^{2+}Al_2O_4$	hercinit	$Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$	magnetit	$Fe^{2+}Cr_2O_4$	cromit
$ZnAl_2O_4$	gahnit	$ZnFe^{3+}O_4$	franklinit		
$MnAl_2O_4$	galaxit	$MnFe^{3+}O_4$	jacobsit		
		$NiFe^{3+}O_4$	trevoit		

Sînt încă de menționat maghemitul — Fe_2O_3, care are structură asemănătoare cu vacanțe, și ulvöspinelul — Fe_2TiO_4. Magnetitul poate conține din abundență titan care înlocuește fierul: $2Fe^{3+} \rightarrow \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$. Titanomagnetitele pot fi considerate ca soluții solide de magnetit și ulvöspinel.

Avînd compoziția chimică similară spinelului, chrysoberilul $BeAl_2O_4$ are structura derivată de la structura hexagonală compactă. Este rombic pseudohexagonal și are structura similară cu a olivinei, cu Be în coordinare tetraedrică și Al în coordinare octaedrică. Relația dintre structura spinelului și cea a olivinei a reieșit clar prin obținerea la presiuni ridicate a silicatului de magneziu în structura spinelului. Ortosilicatul de magneziu este deci polimorf, avînd structura spinelului la presiune ridicată. Această transformare explică zona de tranziție pusă în evidență în mantaua superioară, între 400 și 900 km adîncime, unde silicatul de magneziu se găsește în structura spinelului.

Compușii sintetici $MgO \cdot nAl_2O_3$ au, de asemenea, structura spinelului și demonstrează stabilitatea acestei structuri în condițiile a numeroase vacanțe în pozițiile de coordinare octaedrică; la limită, structura este încă păstrată, dovadă modificația Al_2O_3 cu structura spinelului și toate pozițiile octaedrice vacante. Aceeași structură posedă și maghemitul — Fe_2O_3, avînd $a_0 = 8{,}32$ Å; în acest caz vacanțele de cationi antrenează și vacanțe în rețeaua ionilor de oxigen, vacanțe care s-au dovedit a fi distribuite regulat.

În structura magnetitului ionii Fe^{2+} sînt în coordinare octaedrică, iar Fe^{3+} în proporție egală în coordinare octaedrică și tetraedrică. Distanțele Fe—O sînt mai mici pentru pozițiile în coordinare tetraedrică. Spinii atomilor de fier sînt antiparaleli în cele două poziții de coordinare. Momentele magnetice ale ionilor ferici egal reprezentați în cele două poziții își anulează efectele. Magnetismul remanent este datorit ionilor bivalenți care se găsesc în stare de spin înalt. Datele experimentale corelează bine intensitatea magnetismului magnetitului cu cea datorită exclusiv momentului magnetic, al ionilor de fier bivalent în stare de spin înalt, 4μ pentru Fe^{2+}. Magnetitul este astfel un corp ferimagnetic, temperatura Curie situîndu-se la 850°C.

O vacanță a fierului este un deficit de tip acceptor; numărul electronilor liberi se reduce cu numărul vacanțelor, tinzînd către zero pentru γ-Fe_2O_3.

Datorită configurației sale atomice, structura benzii Fe $3d$ este complicată, deosebindu-se subbenzi separate pentru ionii de fier în poziții octaedrice și tetraedrice, în care intervine despicarea nivelelor

de energie în cîmp cristalin, influenţată şi de orientarea diferită a spinilor.

Magnetitul se comportă ca un metal, conductibilitatea sa fiind asigurată de rapida schimbare de valenţă a fierului în poziţiile de coordinare octaedrică. Rezistivitatea sa este 10^{-4}ohm/m. Sub 120° este semiconductor.

Grupa silicei. Silicea este remarcabilă prin numărul mare de polimorfi şi prin răspîndirea pe care o are una din modificaţiile sale — cuarţul. Sînt cunoscute în lumea minerală următoarele modificaţii:

- β-cuarţul, stabil între 870°C şi 573°C şi metastabil la temperatură ridicată;
- α-cuarţul, stabil sub 575°C;
- β-tridimitul, stabil între 870°C şi 1470°C, metastabil pînă la punctul de topire 1670°C;
- α-tridimitul, metastabil sub 117°C;
- β-cristobalitul, stabil între 1470°C şi 1713°C (punctul său de topire);
- α-cristobalitul, metastabil sub 200°—275°C,
- coesitul, format la 500°—800°C şi la presiune de 35 000 atmosfere, în condiţii de impact meteoritic.
- stishovitul, modificaţie foarte compactă cu structura rutilului formată sub presiune de 160 000 atm şi temperatură de 1200°C, de asemenea în condiţii de impact meteoritic.

Modificaţiile de temperatură înaltă şi scăzută ale cuarţului, tridimitului şi cristobalitului se transformă cu uşurinţă una în alta la temperatura de tranziţie, datorită configuraţiilor structurale asemănătoare. Dimpotrivă, transformarea cristobalitului în tridimit şi a acestuia în cuarţ implică ruperea legăturilor interatomice existente şi realizarea de noi legături, proces care are loc cu mare greutate. Primele sînt transformări displasive, cele din urmă reconstructive. Este motivul pentru care cristobalitul şi tridimitul se păstrează indefinit la temperatura ordinară iar cuarţul şi tridimitul rezistă vreme îndelungată la temperaturi peste punctul de transformare.

Unitatea de bază a structurii este în toate cazurile gruparea de formă tetraedrică SiO_4 care se înlănţuie prin toţi atomii de oxigen cu grupările vecine, rezultînd un edificiu tridimensional.

β-*Cuarţul* este hexagonal, grupul spaţial $D_6^4 — P\,6_222$ sau $D_6^5 — P\,6_422$ · $Z = 3$; $a_0 = 5 \cdot 01$ Å; $c_0 = 5{,}47$ Å.

În fig. 185 structura este proiectată pe planul bazal, figurîndu-se atomii de oxigen din fiecare grupare tetraedrică situaţi deasupra şi

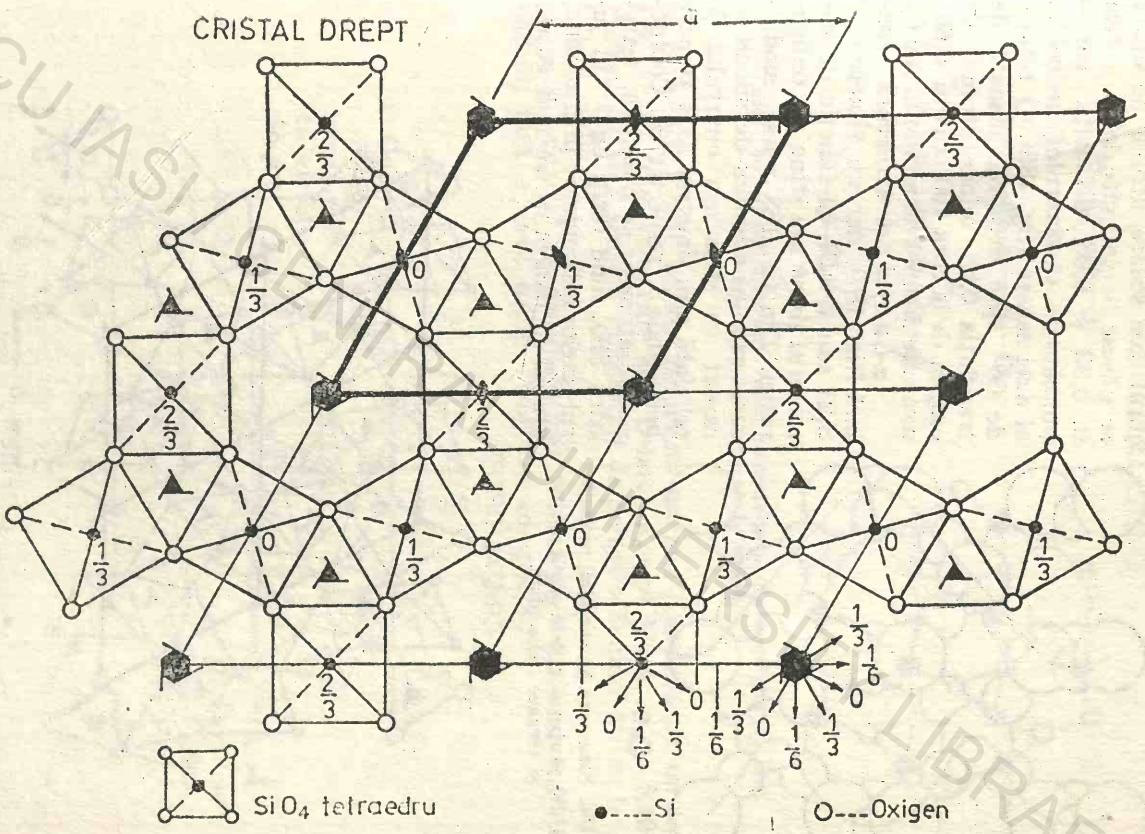


Fig. 185. Structura β-cuarțului proiectată pe (0001) [12].

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

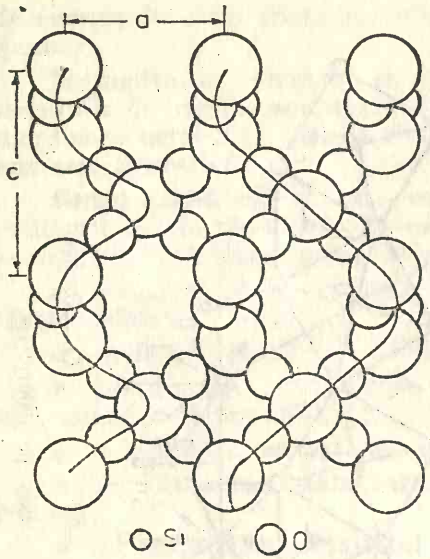


Fig. 186. Structura β-cuarțului; proiecție pe (11$\bar{2}$0) pentru a reliefa axele senare și ternare helicoidale.

dedesubtul atomilor de siliciu. În jurul axei senare, atomii de siliciu se găsesc asociați cîte doi la cotele 0, 0,33 și 0,66, dispoziție corespunzătoare caracterului helicoidal al axei senare (fig. 186). O rotație de 60° spre dreapta, urmată de translația 0,33, aduce atomul de oxigen de la cota 100 la cota 0,66; axa este dreaptă iar simbolul său 6_2.

α-*Cuarțul* are structură similară (fig. 187), dar cu simetria $P\,3_121$ sau $P\,3_221$, în funcție de caracterul drept sau stîng al configurației. Din fig. 188 reiese modificarea poziției atomilor de siliciu în raport cu structura cuarțului β, reliefată prin simetria axei ternare helicoidale 3_1, respectiv 3_2. Coordonatele atomilor se modifică, tetraedrii SiO_4 fiind rotiți cu 7° în jurul axelor helicoidale; prin aceasta, atomii de oxigen nu se mai găsesc

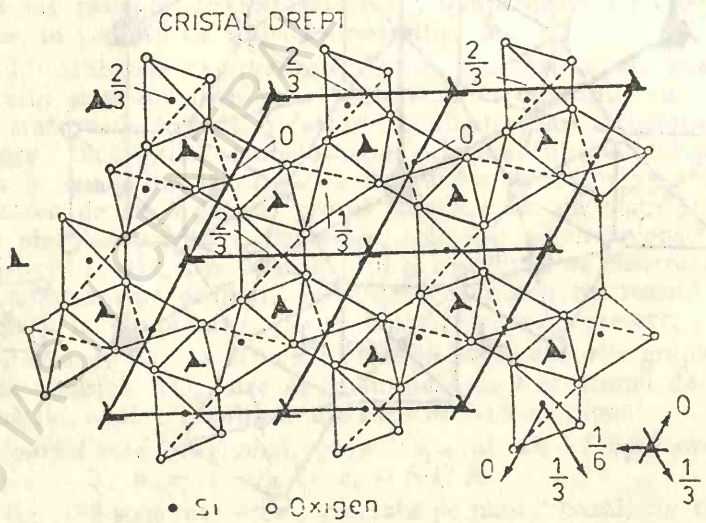


Fig. 187. Structura α-cuarțului proiectată pe (0001) [12].

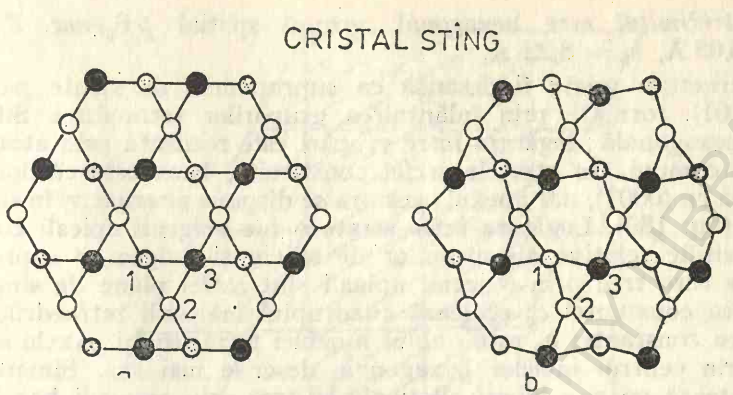


Fig. 188. Relații între structurile β-cuarțului (*a*) și α-cuarțului (*b*). Sînt figurați numai atomii de siliciu.

ca perechi în plane bazale. Structura nu mai posedă decît un set de axe binare orizontale, care sînt polare. $a_0 = 4{,}923$ Å, $c_0 = 5{,}404$ Å. Parametrii sînt sensibil influențați de prezența impurităților, în particular sodiu.

α și β-cuarțul au densitate mai ridicată decît tridimitul și cristobalitul, fără a avea totuși structură compactă.

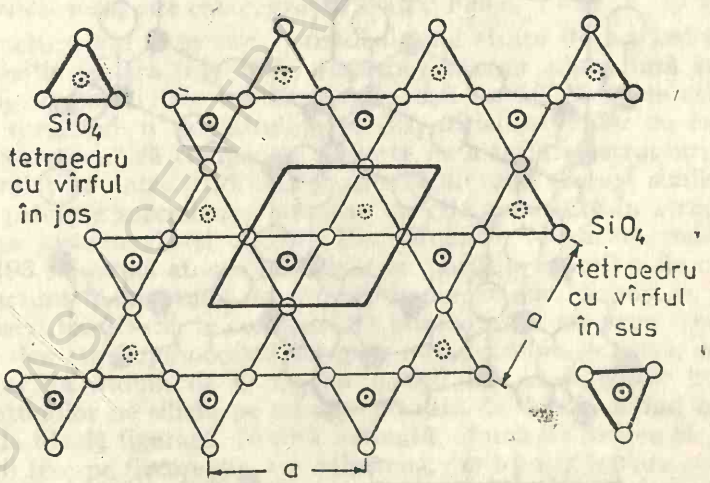


Fig. 189. Configurația unui strat paralel cu baza în structura β-tridimitului [12].

β-*tridimitul* este hexagonal, grupul spațial $p\,6_3mmc$. $Z = 4$; $a_0 = 5{,}03$ Å, $b_0 = 8{,}22$ Å.

Structura poate fi descrisă ca suprapunere de strate paralele cu (0001), formate prin înlănțuirea grupărilor tetraedrice SiO_4 în rețea hexagonală; legătura între grupări este realizată prin atomi de oxigen comuni. În stratele astfel constituite, baza tetraedrilor este paralelă cu (0001), dar apexul acestora se dispune alternativ în sensuri opuse (fig. 189). Legătura între strate o fac oxigenii apicali comuni iar pozițiile relative ale atomilor de siliciu și oxigen se suprapun. Planele care trec prin oxigenii apicali sînt astfel plane de simetrie. Valoarea constantei c_0 egalează cuadruplul înălțimii tetraedrilor iar valoarea constantei a_0 este dublul muchiei tetraedrului. Axele senare trec prin centrul inelelor hexagonale descrise mai sus. Simetria se completează cu axe binare verticale ce trec prin oxigenii bazali.

α-*tridimitul* este rombic, pseudohexagonal ($b_0 = a_0\sqrt{3}$), grupul spațial $F\,mmm$. $Z = 64$; $a_0 = 9{,}88$ Å, $b_0 = 17{,}1$ Å, $c_0 = 16{,}3$ Å.

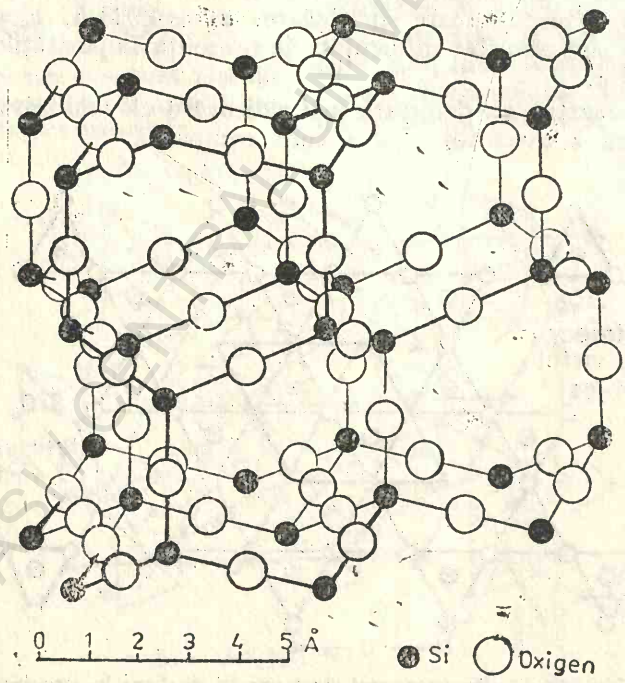


Fig. 190. Structura β-tridimitului [12].

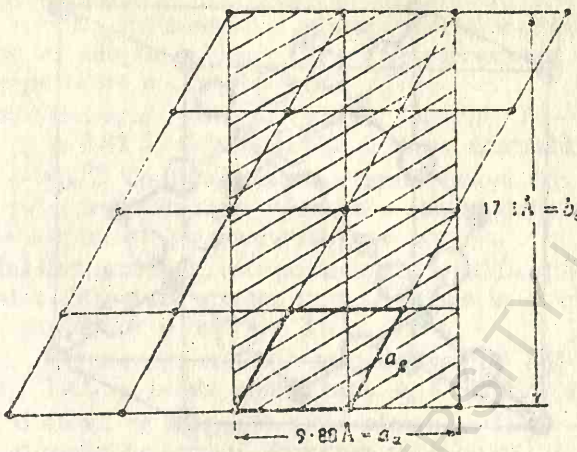


Fig. 191. Relația între celulele celor două modificații ale tridimitului [12].

Relația între celulele elementare ale celor două modificații (β și α) sînt redate în figura 191. Structurile acestora sînt foarte afinate, cu canale în care sînt reținuți cationi mari pe parcursul cristalizării.

β-*cristobalitul* este cubic, grupul spațial *Fd3m*. $Z = 8$; $a_0 = 7{,}13$ Å.

Structura are și în cazul cristobalitului strate de tetraedri SiO_4 cu dispoziție inelară (fig. 192). Juxtapunerea nu aduce însă față în față oxigeni bazali; fiecare strat este rotit cu 60° față de cel subjacent, rezultînd o similitudine a dispoziției atomilor cu cea din împachetarea cubică compactă. Departe de a înfățișa structuri compacte, relațiile între tridimit și cristobalit sînt totuși similare în ceea ce privește succesiunea stratelor cu cele cunoscute în structurile compacte hexagonală și cubică. Din structura idealizată redată în figura 193 reiese că atomii de siliciu au pozițiile atomilor de carbon din structura diamantului iar atomii de oxigen sînt dispuși la jumătatea distanței Si—Si, în configurația tetraedrică a acestora. Distanța Si—O calculată după această imagine este deosebit de mică, ceea ce a sugerat că atomii de O nu au poziții fixe ci se rotesc în jurul axelor atomilor de siliciu pe un cerc cu raza de 0,4 Å, avînd centrul în poziția ideală figurată. În altă variantă, atomii de oxigen se găsesc în poziții fixe pe fiecare din aceste cercuri dar locația lor are caracter dezordonat. În unele cristobalite s-a observat alternanță dezordonată de pachete cu structura tridimitului, dezvăluite de unele aspecte în

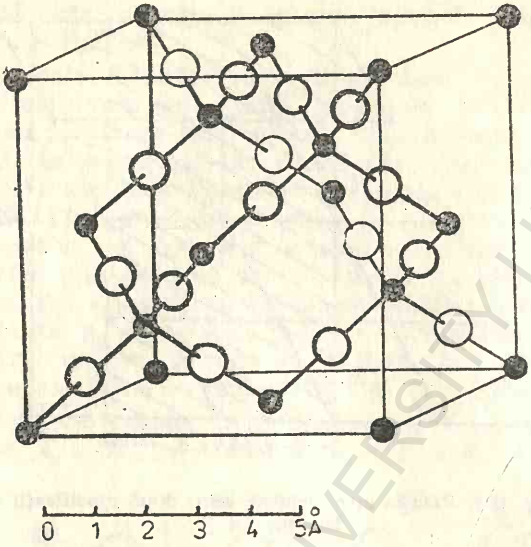


Fig. 192. Structura β-cristobalitului. [12].

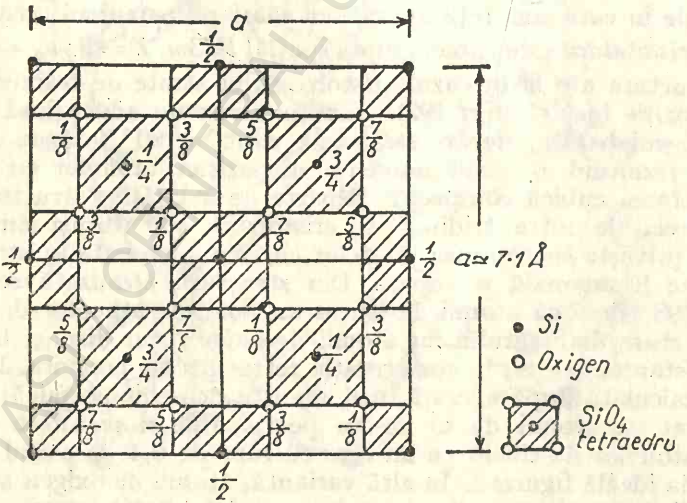


Fig. 193. Structura β-cristobalitului în proiecție pe (0001). În linii groase conturul celulei patratice pseudocubice cu baza centrată [12].

grătar (cross—grating) ale imaginilor de difracție a razelor X. Această situație ar rezulta din modul de suprapunere a unităților tridimensionale, care ar adopta în unele cazuri fie succesiunea proprie tridimitului, fie pe aceea a cristobalitului.

α-cristobalitul este patratic, grupul spațial $D_4^4 - P\,4_12_1 \cdot a_0 = 4{,}97$ Å; $c_0 = 6{,}82$ Å. Celula dublă cu baza centrată este pseudocubică ($a_0' = a_0\sqrt{2}$) Configurația structurală derivă din cea a β-cristobalitului prin deplasări care conservă o axă cuaternară helicoidală, dar nu și axele binare perpendiculare pe aceasta.

Bioxidul de titan, TiO_2, este polimorf, cu modificațiile: rutil, anatas și brookit. Structura acestor minerale pune în evidență asocieri diferite ale grupărilor octaedrice TiO_6.

Rutilul, patratic, are simetria grupului spațial $D_{4h}^{14} - P4_2mnm$, cu două unități TiO_2 în celula elementară. $a_0 = 4{,}59$ Å, $c_0 = 2{,}56$ Å.

Cu cei 6 atomi de oxigen în jurul atomului de Ti și 3 atomi de Ti în jurul atomilor de oxigen, structura rutilului are la bază raportul de coordinare 6 : 3 (fig. 194 și 195). Atomul de titan este înconjurat octaedric de atomi de oxigen O_{1-6} iar atomul O este înconjurat de atomii T_{I-III} dispuși în planul de simetrie diagonal. Atît octaedrul cît și triunghiul de coordinare sînt ușor deformați; astfel 4 dintre distanțele Ti—O măsoară 1,946 Å, celelalte 1,984 Å. Atomii de titan alcătuiesc o rețea patratică centrată intern în care fiecare atom are 8 vecini la distanță de 3,55 Å și 2 apropiați la 2,96 Å. Ionii de oxigen sînt dispuși în grupe de cîte doi în jurul atomilor de Ti, axa moleculei urmărind diagonala din planul bazal. Grupele octaedrice TiO_6 se înlănțuiesc după axa verticală avînd comune muchiile din

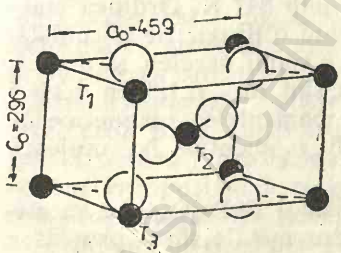


Fig. 194. Structura rutilului.

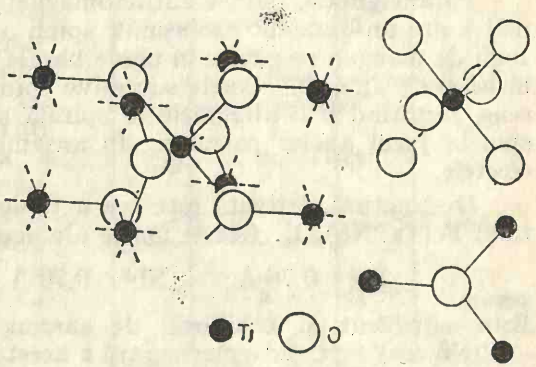


Fig. 195. Coordinarea titanului și oxigenului în structura rutilului [43].

planele bazale. Distanța de 2,52 Å între atomii de oxigen grupați în planele bazale fiind sensibil mai mică decît diametrul ionilor de oxigen (2,8 Å) sugerează existența legăturii covalente între acestea. Celelalte distanțe corespund diametrului ionilor de oxigen. Un slab grad de covalență se manifestă și între titan și oxigen și anume între O $2p$ și dubleții Ti e_g. Benzile de valență și de conducție derivă din orbitalii O $2p$ și Ti $3d$, fiind relativ înguste. Banda interzisă are lărgimea de 3,05 eV, definind mineralul ca semiconductor intrinsec cu bandă largă. Fiind totdeauna deficitar în oxigen, mineralul este de regulă de tip p; defectele corespunzătoare sînt vacanțe de oxigen sau ioni de titan interstițiali.

Structura rutilului este foarte răspîndită printre compușii de tip AX_2. Alte minerale care cristalizează cu această structură sînt

Piroluzit	MnO_2	$a_0 = 4{,}72$ Å	$c_0 = 3{,}27$ Å
Casiterit	SnO_2	$a_0 = 4{,}40$ Å	$c_0 = 2{,}87$ Å
Plattnerit	PbO_2	$a_0 = 4{,}96$ Å	$c_0 = 3{,}39$ Å

Stishovitul, SiO_2, posedă de asemenea structura rutilului.

Piroluzit. MnO_2. Patratic. Grupul spațial $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$, $a_0 = 7{,}40$ Å; $c_0 = 2{,}87$.

Piroluzitul are structura rutilului; fiecare ion de mangan se învecinează cu alți doi la distanță 2,87 Å și cu opt la distanța 3,42 Å. Atomii de oxigen se găsesc în împachetare cubică compactă distorsionată cu distanța O—O de 2,66 Å. Ionii de mangan sînt localizați în jumătate din interstițiile octaedrice la distanța Mn—O 1,88 Å.

Paramagnetic, devine antiferomagnetic sub 84° K. Ordinea magnetică are un caracter neobișnuit, spinii avînd o dispoziție elicoidală. Ionii de mangan se găsesc în plane bazale cu spinii paraleli și dispuși în aceste plane. În planele succesive spinii sînt însă rotiți în același sens, rezultînd o configurație în spirală a momentelor magnetice de spin în jurul axelor patratice. În ansamblu momentele își anulează efectele.

O structură derivată este cea a tapiolitului $FeTa_2O_6$ și a mossitului $Fe(Ta, Nb)_2O_6$. Razele ionice ale acestor metale sînt apropiate:

Fe^{2+} 0,76 Å; Nb^{5+} 0,70 Å; Ta^{5+} 0,73 Å.

Este satisfăcut și echilibrul de sarcini electrice: $3Ti^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + 2(Nb, Ta)^{5+}$. Celula elementară a acestor compuși este triplă față de cea a rutilului. Pozițiile titanului sînt ocupate de fier în prima subcelulă și de niobiu cu tantal în celelalte două, suprapuse de-a

ungul axei verticale (fig. 196). Nb și Ta sînt distribuiți statistic în celulele respective. Constantele reticulare sînt:

Tapiolit	$a_0 = 4{,}745$ Å,	$c_0 = 9{,}210$ Å
Mossit	$a_0 = 4{,}711$ Å	$c_0 = 9{,}120$ Å

Această structură de *trirutil* se întîlnește la numeroși compuși și explică conținuturile apreciabile de Fe, Nb și Ta ale unor varietăți de rutil care pot fi imaginate ca soluții de rutil și trirutil (mossit sau ilmenorutil).

Perovskit — (Ca, Ce) (Ti, Nb)O_3. Monoclinic pseudocubic. Grupul spațial $P2_1/m$. $a_0 \simeq b_0 \simeq c_0$, $\beta \simeq 90°$; $a_0 = 7,59 - 7,71$ Å.

Se cunosc mai multe modificații ale substanțelor ABO_3 aparținînd grupului perovskitelor. Perovskitul propriu-zis este monoclinic. Modificația cubică, prototipul tuturor modificațiilor pseudo-cubice, este proprie fazei titanatului de bariu, stabilă la temperaturi mai ridicate de 120°C. Figurile 197 *a* și *c* arată în perspectivă această structură pentru a ilustra coordinațiile 12 și 8 ale atomilor *A* și *B*. Ionul *B* se găsește în spațiul dintre opt poliedre de coordinare octaedrică BO_6. Fazele cu simetrie inferioară rezultă prin distorsiunea rețelei cubice; aceasta se poate manifesta fie prin decentrarea ionului *B* (faza tetragonală a $BaTiO_3$, fig. 197*a*) fie prin rotirea poliedrelor octaedrice, tinzînd să se adapteze la condițiile geometrice ale rețelei, fie prin rotirea poliedrelor de coordinare octaedrică pentru diminuarea distanței *A—O*. Această din urmă situație se întîlnește la perovskit (fig. 179 *d—e*). Deformarea structurii antrenează reducerea simetriei; mărirea celulei elementare poate lua caracterul unei superstructuri. De structura distorsionată a acestor compuși sînt responsabile proprietățile lor feroelectrice, compușii de tipul perovskitului avînd variate aplicații în tehnica electronică. Fazele cubice nu manifestă astfel de proprietăți.

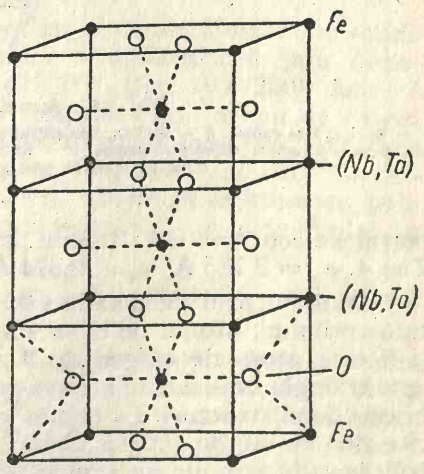


Fig. 196. Configurația unui trirutil (mossit).

Anatasul — TiO_2, posedă structură caracterizată prin ra-

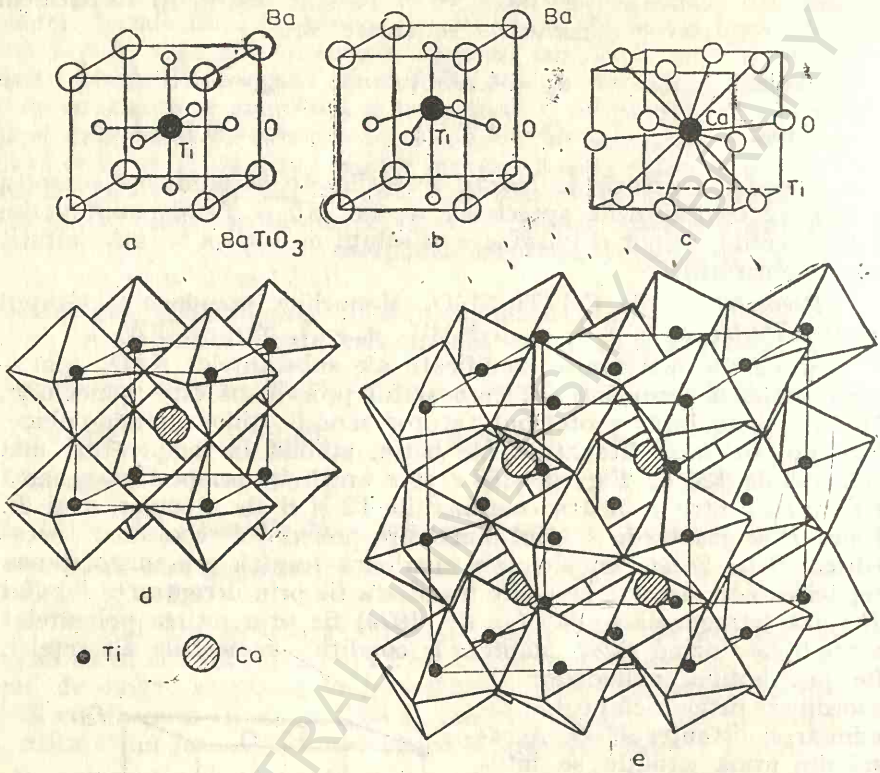


Fig. 197. Structura perovskitului:

a — $BaTiO_3$, faza cubică; *b* — $BaTiO_3$, faza pătratică; *c* — coordinarea 12 a calciului în structura perovskitului; *d* — structura cubică perovskitică; *e* — rotirea octaedrilor TiO_6 în structura monoclinică a perovskitului, adaptare la mărimea ionului de calciu [12,7].

portul de coordinare 6 : 3. Este patratic, grupul spațial D_{4h}^{19}—$I\,4amd$. $Z = 4$. $a_0 = 3{,}785$ Å, $c_0 = 9{,}574$ Å.

Aranjamentul de detaliu este asemănător celui descris la structura rutilului; atomii de titan sînt înconjurați de 6 atomi de oxigen și fiecare atom de oxigen de 3 atomi de titan, dispuși în vîrfurile unui triunghi isoscel. Înlănțuirea grupărilor octaedrice este însă diferită în cele două structuri. La anatas grupările octaedrice au de asemenea cîte doi atomi de oxigen comuni dar muchile corespunzătoare din poliedrul de coordinare prin care are loc asocierea cu două grupări vecine nu sînt dispuse în aceeași direcție ci perpendiculare între ele.

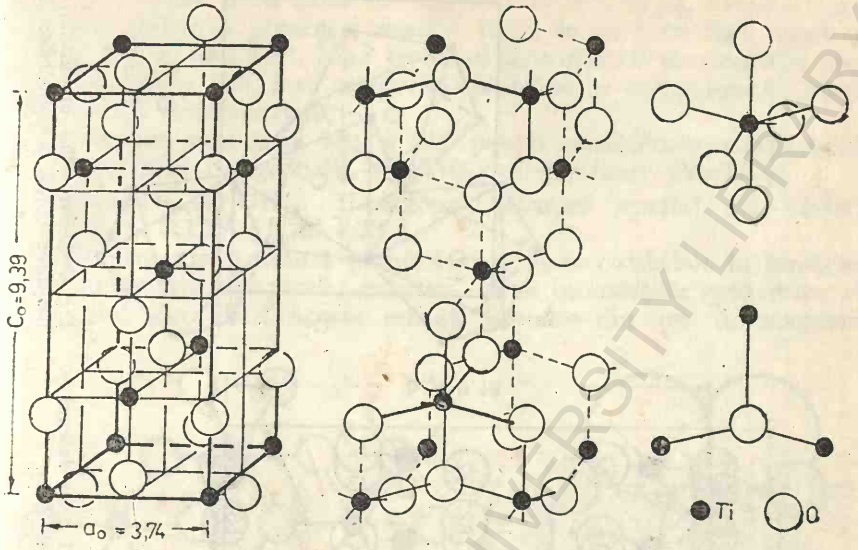


Fig. 198. Structura anatasului și coordinarea componenților [43].

Brookitul este rombic, grupul spațial D_{2h}^{15}—*Pcab*. $Z = 8$. $a_0 = 5{,}447$ Å, $b_0 = 9{,}184$ Å, $c_0 = 5{,}145$ Å.

Cu aceleași configurații octaedrice și triunghiulare reflectînd coordinarea 6 : 3, structura brookitului se diferențiază prin dispoziția în zig-zag a lanțurilor de grupări TiO_6 (fig. 199, 200). Această situație este urmarea succesiunii planelor cu atomi de oxigen *ABACABAC* ceea ce duce la o împachetare hexagonală compactă sui generis, avînd alternativ configurațiile *ABAB* sau *ACAC*. Distanțele O—O pentru muchile prin care se realizează legătura cu poliedrii vecini TiO_6 este de 2,5 Å; celelalte muchii ale octaedrului au valori mai mici 2,73—3 Å.

Ilmenit — $FeTiO_3$. Hexagonal, grupul spațial C_{3i}^2—$R\bar{3}$. $Z = 2$ $a_0 = 5{,}534$ Å; $\alpha = 54°49'$.

Este izostructural cu hematitul. Simetria sa se reduce însă prin substituția fierului cu titan. De-a lungul axei ternare, ionii de Fe și Ti alternează. Din determinări electrice și magnetice se deduce configurația ionică a ilmenitului: $Fe^{2+}Ti^{4+}(O^{2-})_3$. Sub 60°K ilmenitul posedă ordonare antiferomagnetică, fișiile de atomi de Fe alternînd cu cele ocupate de Ti, și avînd unele față de altele sens

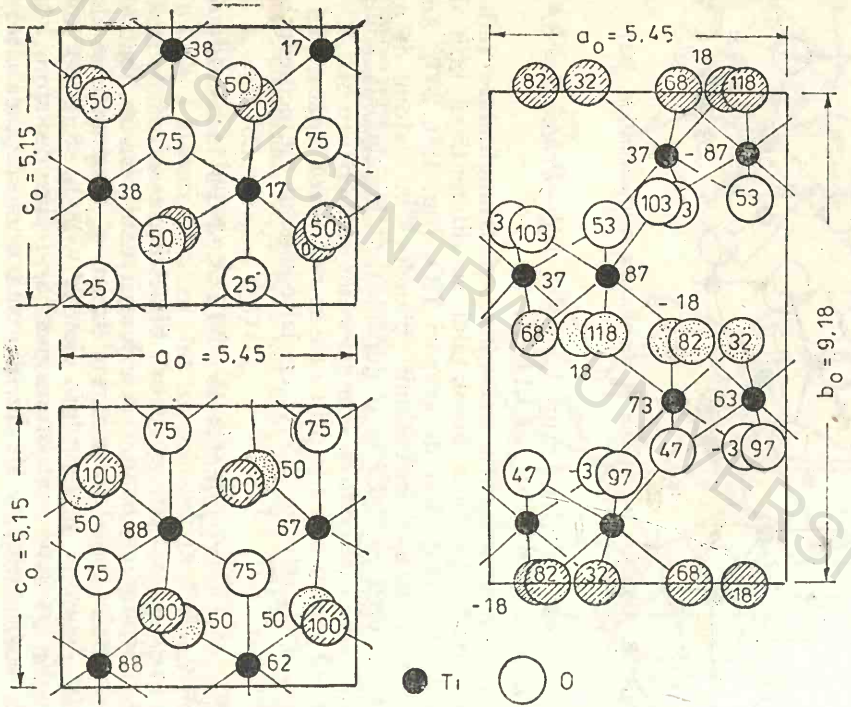


Fig. 199. Structura brookitului în proiecţia pe (100) şi (001); în desenul din stînga jumătăţile superiară şi inferioară ale celulei [43].

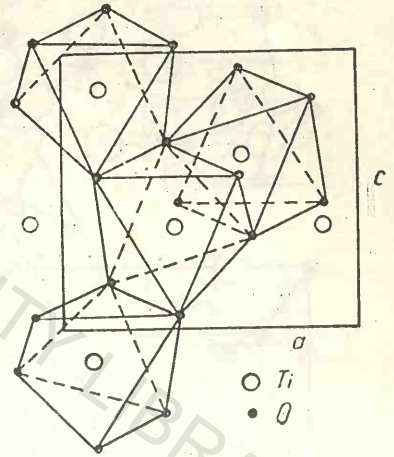


Fig. 200. Structura brookitului; înlănţuirea cotită a poliedrelor TiO_6.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

opus al spinului. Însă chiar un conținut de 5% Fe_2O_3 are efect perturbator, datorită prezenței ionilor ferici în ambele fîșii, acele cu ioni Fe^{2+} și cu ioni Ti^{4+}. Ionii ferici au sens opus al momentului magnetic în ambele fîșii, însă aceste momente nu se compensează, rezultînd o stare ferimagnetică.

Cristalele ce conțin Mg și Mn pot fi considerate soluții solide ale ilmenitului cu geikielit ($MgTiO_3$) și pirofanit ($MnTiO_3$).

Brucit — $Mg(OH)_2$. Hexagonal. Grupul spațial $D_{3d}^3 - R\bar{3}m1$. $Z = 1$ $a_0 = 3{,}12$ Å; $c_0 = 4{,}73$ Å.

Brucitul are structură planară cu grupele oxidrilice în împachetare hexagonală compactă; cationii ocupă interstițiile octaedrice ale pachetului (fig. 201). Aceste unități formate din ioni de magneziu

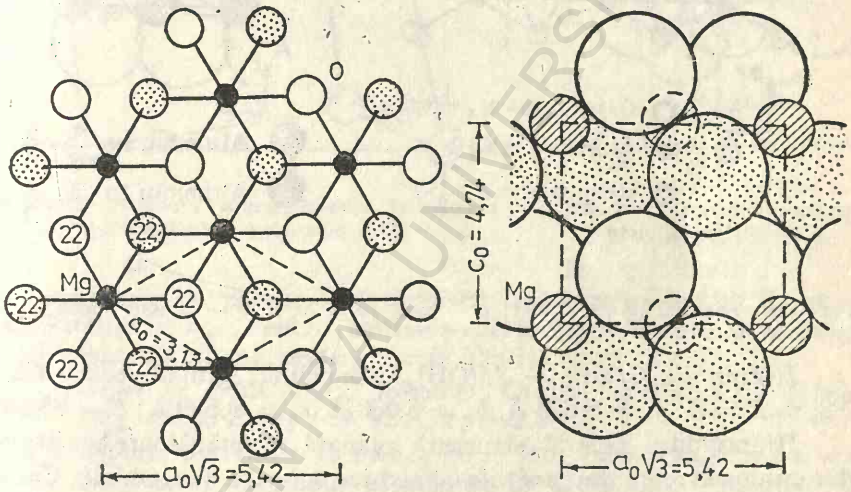


Fig. 201. Structura brucitului proiectată pe (001) și ($01\bar{0}$) [12].

prinși între fîșii de oxidrili, sînt legate între ele atît prin forțe van der Waals cît și prin punți de hidrogen, fiecare oxidril venind în contact cu 3 oxidrili ai pachetului învecinat. În felul acesta fiecare oxidril are 3 Mg vecini în pachetul său și 3OH în pachetul următor.

Din spectrul de rezonanță magnetică nucleară s-au determinat pozițiile protonilor în plane paralele cu baza, formînd un aranjament hexagonal. Distanța dintre proton și oxigen este de 0,98 Å. Clivajul bazal perfect se explică prin legăturile slabe între pachete, iar elasticitatea lamelelor este datorită legăturilor puternice ale unităților planare.

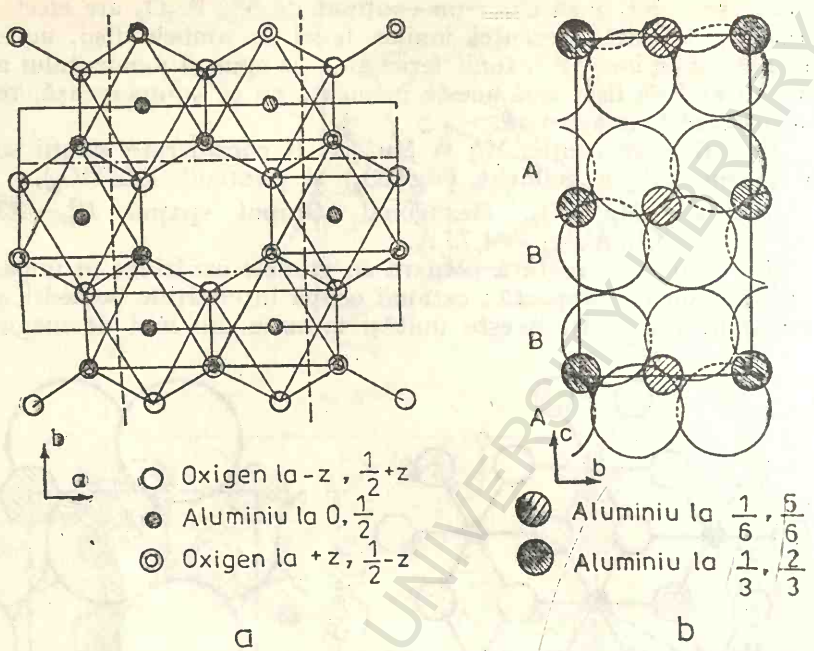


Fig. 202. Structura hidrargilitului: *a* — proiecție pe (001); *b* — în lungul axei *x* [12].

Hidrargilit, Gibbsit — $Al(OH)_3$. Monoclinic, grupul spațial C_{2h}^5—$P2_1$ *n*. $Z = 8$. $a_0 = 8{,}624$ Å, $b_0 = 5{,}060$ Å, $c_0 = 9{,}699$ Å; $\beta = 85°26'$.

Hidrargilitul posedă structură planară asemănătoare brucitului, dar cu două treimi din pozițiile octaedrice ocupate de aluminiu. Caracterul pseudohexagonal reiese din corelarea parametrilor: $a_0 = b_0\sqrt{3}$. Succesiunea fișiilor de oxigen este însă diferită: *ABAB* ..., la brucit *AABB* ... la hidrargilit. Atomii de oxigen din baza unei unități se dispun direct peste atomii de oxigen ai pachetului subjacent (fig. 202).

Considerînd că numărul de interstiții octaedrice este egal cu numărul de oxidrili, toate interstițiile vor fi ocupate de Mg în cazul brucitului și numai în proporție de două treimi la hidrargilit, un interstițiu din trei rămînînd vacant. Datorită vacanțelor, rețeaua este distorsionată; simetria hexagonală se pierde, celula devenind monoclinică cu $\beta = 94°34'$. În fig. 202 celula este proiectată pe planele *xy* și *yz* în condiția $\beta = 90°$. Față de configurația ideală, muchiile octaedrului prin care se face legătura cu celelalte grupări similare

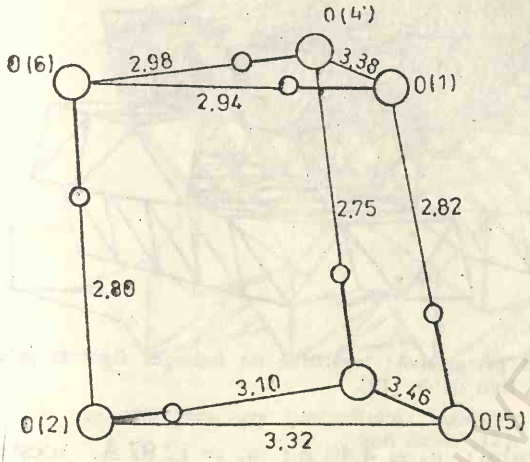


Fig. 203. Structura hidrargilitului. Localizarea aproximativă a protonilor [12].

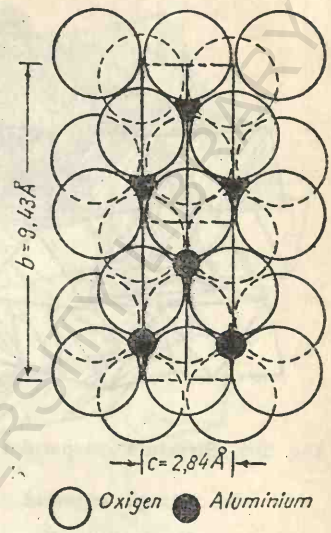


Fig. 204. Structura diasporului proiecție pe (100) [12].

sînt mai lungi iar pachetele de octaedri deplasate unele față de altele cu distanța $\approx a_0$. Pentru motivele arătate mai înainte și hidrargilitul manfestă clivaj perfect după (0001).

Diaspor — α-AlO(OH). Rombic. Grupul spațial C_{2h}^{16}—$P\,bnm$. $Z = 4$; $a_0 = 4{,}40$ Å, $b_0 = 9{,}42$ Å, $c_0 = 2{,}84$ Å.

Diasporul derivă de asemenea de la structura hexagonală a atomilor de oxigen, aluminiul găsindu-se în coordinare octaedrică iar hidrogenul între doi ioni de oxigen leagă pachetele de oxigen și aluminiu; protonul este mai apropiat de unul dintre oxigeni și este ușor deplasat față de linia ce-i unește. Grupările octaedrice formează șuvițe cu lățimea a doi octaedri, paralele cu axa c (fig. 205). Succesiunea fișiilor de oxigen se dezvoltă paralel cu planul (0001), atomii de aluminiu ocupînd interstițiile octaedrice. Și în acest caz rețeaua este pseudohexagonală $(b/2 \approx c\sqrt{3})$.

Relațiile dintre diaspor și corindon apar clar remarcînd că fișiile de oxigen sînt paralele cu axa x la diaspor și cu axa z la corindon; în timp ce la diaspor se repetă un singur pachet cu atomi de aluminiu în coordinare octaedrică, iar la corindon se succed trei pachete cu orientări distincte, de unde parametrul c_0 triplu față de valoarea

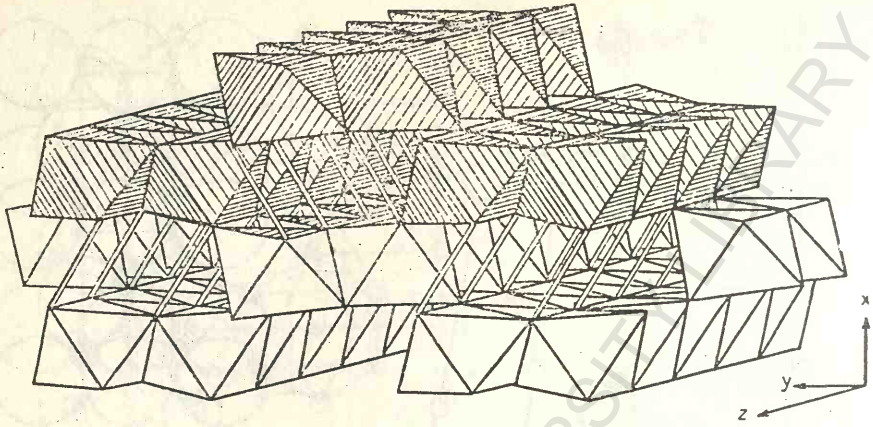


Fig. 205. Structura diasporului în perspectivă; legăturile de hidrogen figurate prin linii duble [12].

corespunzătoare a diasporului: $a_d = 4{,}40$ Å; $a_c = 12{,}97$ Å. Aceste relații de înrudire se reflectă și în asocierea celor două minerale în procesele de deshidratare parțială a diasporului. Axa c a neocristalelor de corindon se orientează paralel cu axa a a diasporului și, în plus, axele binare ale corindonului sînt paralele cu direcțiile b și c ale diasporului. Transformarea obținută se realizează în două etape; în prima, deshidratarea conservă în cea mai mare parte distribuția originală a atomilor de aluminiu; prelungirea tratamentului termic modifică această stare de dezordine în structura corindonului, realizîndu-se cu încetul succesiunea caracteristică a pachetelor din edificiul corindonului. Aceeași structură posedă și goethitul FeO(OH), ale cărui constante sînt $a_0 = 4{,}59$ Å, $b_0 = 9{,}94$ Å, $c_0 = 3{,}02$ Å.

Boehmitul este γ-AlO(OH). Cristalizează în sistemul rombic, grupul spațial $Amam$. $Z = 4$. $a_3 = 3{,}69$ Å, $b_0 = 12{,}24$ Å, $c_0 = 2{,}86$ Å. Structura se deosebește de a celorlalți polimorfi prin succesiunea stratelor octaedrice care corespunde împachetării cubice compacte. Stratele sînt alcătuite din grupări octaedrice de oxigen, centrate cu atomi de aluminiu, și care formează lanțuri între care legătura se realizează prin cîte un colț comun al grupărilor octaedrice. În figura 206 se poate urmări asocierea acestor lanțuri prin atomii de oxigen. Mai mult, asociația se dezvoltă pentru a forma un strat dublu în care atomii de oxigen care asigură legăturile sînt comuni la patru grupări octaedrice. Între aceste strate duble legătura se menține prin punți de hidrogen (linii duble în figură). Astfel oxigenii din zona mediană

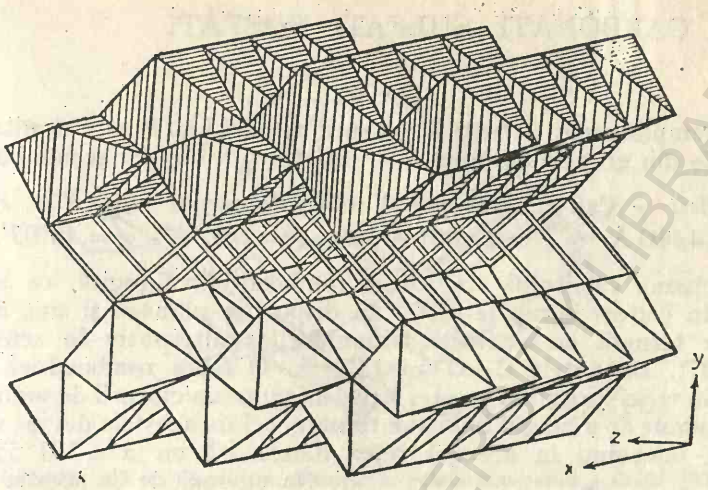


Fig. 206. Structura boehmitului; legăturile de hidrogen figurate prin linii duble [12].

a stratului dublu sînt comuni la 4 grupări octaedrice, pe cînd cei marginali sînt legați prin punți de hidrogen cu 2 oxigeni ai stratului dublu vecin. Legăturile de hidrogen au dispoziție în zig—zag în direcția axei z. Legăturile slabe între stratele duble explică clivajul perfect după (010).

Configurația împachetării compacte în dublu strat se manifestă clar în procesul de deshidratare. În timp ce diasporul trece în β-Al_2O_3 (corindon), boehmitul se transformă în γ-Al_2O_3, care posedă structura spinelului.

Izostructural cu boehmitul este lepidocrocitul γ-FeO.(OH), ai cărui parametri reticulari sînt $a_0 = 3{,}87$ Å, $b_0 = 12{,}53$ Å, $c_0 = 3{,}06$ Å.

Polimorfii oxizilor și hidroxizilor de aluminiu și fier avînd structuri înrudite cu cele hexagonale și cubice compacte sînt:

AlO(OH)	diaspor	boehmit
Al_2O_3	corindon	γ-alumină
FeO(OH)	goethit	lepidocrocit
Fe_2O_3	hematit	maghemit (γ-Fe_2O_3)

E. CARBONAȚI, SULFAȚI, FOSFAȚI

Exemplificarea structurii sărurilor oxigenate este limitată la minerale din grupele carbonaților, sulfaților, fosfaților și molibdaților.

Calcit — $CaCO_3$. Hexagonal. Grupul spațial $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$. $Z = 2$; $a_{hex.} = 4{,}990$ Å, $c_{hex.} = 17{,}061$ Å; $a_{romb.} = 6{,}37$ Å; $\alpha = 46°07'$.

Rețeaua calcitului are formă romboedrică alungită, cu ioni de calciu în colțuri; grupele CO_3^{2-} au dispoziție planară și sînt dispuse pe axa ternară cu vîrfurile triunghiurilor alternativ în sens opus (fig. 207). Distanțele C—O au 1,294 Å. O rețea romboedrică dublă scoate în relief înrudirea acestei structuri cu cea a clorurii de sodiu. Prin compresiune de-a lungul unei axe ternare, celula acesteia devine romboedrică; înlocuind în această rețea deformată cu $\alpha = 101°55'$ ionii de Na cu ioni de Ca aceștia se găsesc localizații ca în rețeaua calcitului; în plus, ionii CO_3^{2-} se află în pozițiile ionilor de Cl^-. Rețeaua calcitului poate fi deci considerată ca o rețea cubică cu fețe centrate deformată prin turtire. Celula acestei rețele este însă dublă față de aceea a rețelei romboedrice alungite (fig. 208). Această celulă este însă interesantă întrucît clivajul romboedric perfect al calcitului corespunde clivajului cubic al sării geme, planele reticulare după romboedrul $(10\bar{1}1)$ fiind constituite în egală măsură din ionii Ca^{2+} și CO_3^{2-}.

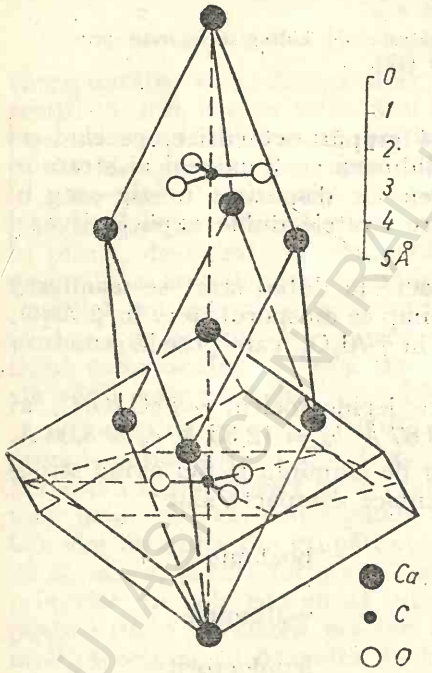


Fig. 207. Celula romboedrică alungită a calcitului și celula dublă similară structurii sării geme [12].

Sînt izostructurale calcitul următoarele minerale:

Magnezit $a_0 = 4{,}633$ Å, $c_0 = 15{,}016$ Å; $a_{0\,romb.} = 5{,}675$ Å, $\alpha = 48°$

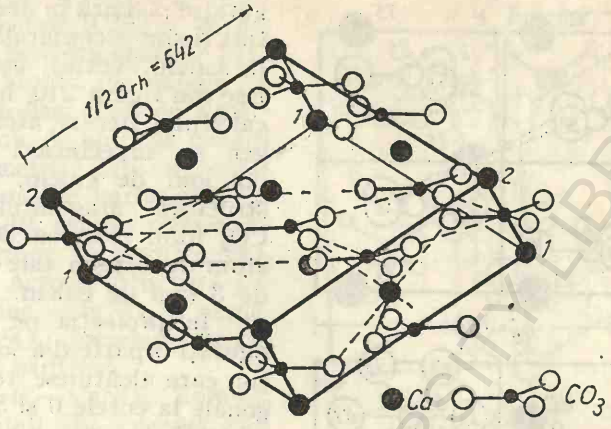


Fig. 208. Calcit. Dispoziția atomilor în celula romboedrică dublă [43].

Rodocrozit $a_0 = 4{,}77$ Å $c_0 = 15{,}16$ Å; $a_{0\ \text{romb.}} = 5{,}91$ Å, $\alpha = 47°43'$

Siderit $a_0 = 6{,}90$ Å $c_0 = 15{,}370$ Å; $a_{0\ \text{romb.}} = 5{,}795$ Å, $\alpha = 47°45'$

Dolomit — $CaMg(CO_3)_2$. Hexagonal. Grupul spațial $C_{3i}^2 - R\bar{3}$. Structura este similară cu aceea a calcitului, cu deosebirea că de-a lungul axelor ternare atomii de Ca și Mg alternează; simetria se reduce dispărînd atît axele binare care trec prin nodurile ocupate de atomi de calciu cît și planele de simetrie cu alunecare. Astfel simetria se reduce de la $R\bar{3}c$ la $R\bar{3}$. Constantele rețelei au valorile $a_{0\ \text{romb.}} = 6{,}19$ Å, $\alpha = 102°50'$, Z fiind egal cu 2.

Carbonatul de calciu este dimorf. Aragonitul este rombic, aceeași structură fiind proprie stronțianitului — $SrCO_3$ și ceruzitului — $PbCO_3$.

Aragonit — $CaCO_3$. Rombic, grupul spațial $D_{2h}^{16} - Pmcn$. $Z = 4$; $a_0 = 4{,}95$ Å, $b_0 = 7{,}45$ Å, $c_0 = 5{,}73$ Å.

Stratele de atomi de calciu sînt paralele cu (001) și au configurație hexagonală, ceea ce explică simetria pseudohexagonală a aragonitului. Structura calcitului derivă prin deformarea unei structuri cubice compacte, iar cea a aragonitului din structura hexagonală compactă a ionilor de calciu (fig. 209). Ionii CO_3^{2-} au aceeași confi-

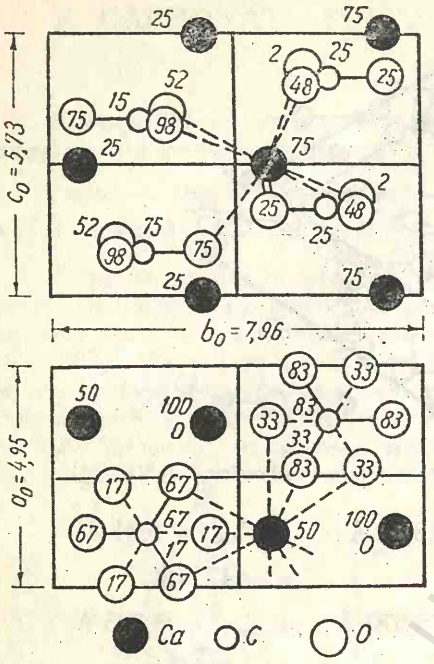


Fig. 209. Structura aragonitului proiectată pe (001) și (100) [12].

guraţie planară în ambele structuri și sînt înconjuraţi de 6 ioni de calciu. Totuși, așa cum reiese din figura 210, în structura calcitului fiecare atom de oxigen se învecinează cu numai doi ioni de calciu, pe cînd în structura aragonitului grupul CO_3 fiind rotit cu 30°, fiecare atom de oxigen este înconjurat de 3 ioni de calciu.

În proiecţia pe (001) sînt figuraţi o parte din ionii de calciu care alcătuiesc reţele hexagonale la cotele 0 și 50. Grupele triunghiulare, la nivelele 17 și 67 și respectiv 44 și 83, au vîrfurile în sens opus; simetria structurii scade la nivelul simetriei rombice.

Baritină — $BaSO_4$. Rombic, grupul spaţial D_{2h}^{16} — *Pnma*. $Z = 4$. $a_0 = 8{,}85$ Å, $b_0 = 5{,}44$ Å, $c_0 = 7{,}13$ Å.

Atomii de Ba și S se găsesc

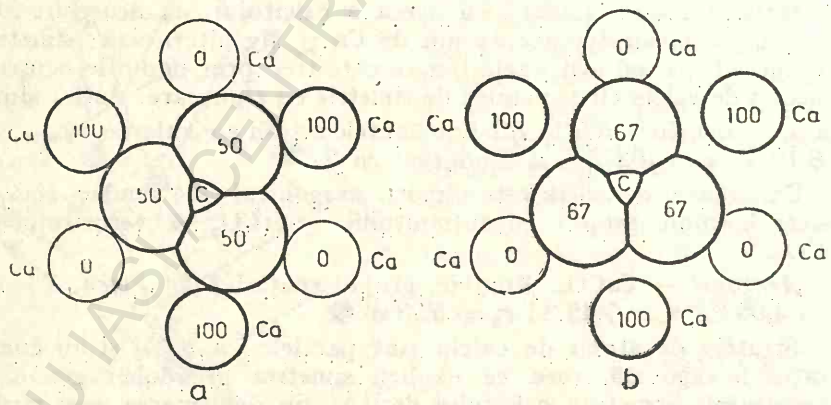


Fig. 210. Diferenţa structurală între calcit și aragonit. Atomii de oxigen se învecinează cu doi atomi de calciu în structura calcitului (*a*) și cu trei atomi de calciu în structura aragonitului (*b*) [12].

în planele de simetrie *m* (010) situate la cotele 0,25*b* și 0,75*b*. În ceea ce privește grupele SO_4, doi dintre atomii de oxigen se găsesc în același plan de simetrie cu atomii de sulf iar ceilalți doi sînt simetrici față de acest plan. Atomii de bariu sînt în coordinare 12, cei de oxigen aparțin la grupe tetraedrice SO_4 (fig. 212). Aceeași structură posedă celestina — $SrSO_4$ și anglezitul — $PbSO_4$, formînd împreună grupa baritinei.

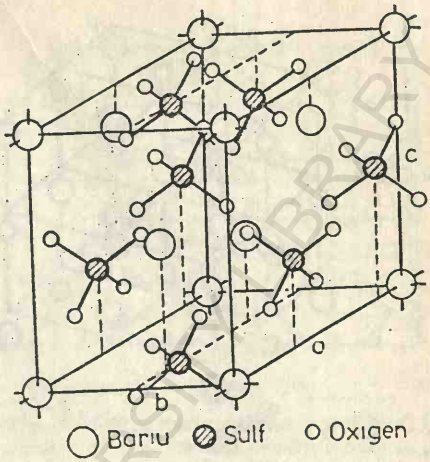


Fig. 211. Structura baritinei văzută în perspectivă; planele de simetrie se găsesc la cotele 0 și 1/2*b* [12].

Anhidrit — $CaSO_4$. Rombic, grupul spațial D_{2h}^{17} — *Amma*. $Z = 4$. $a_0 = 6{,}991$ Å, $b_0 = 6{,}996$ Å, $c_0 = 6{,}738$ Å.

Atomii de sulf și de calciu se găsesc pe linia de intersecție a planelor de simetrie *mm*. Deși constantele a_0 și b_0 sînt practic egale, diferențele structurale între planele (100) și (010) dovedesc că mineralul nu este pseudopatratic (fig. 213). Atomii de sulf sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de oxigen. Ionii complecși SO_4^{2-} și ionii de calciu se succed la distanțe egale de 3,1 Å în lungul axei *z*,

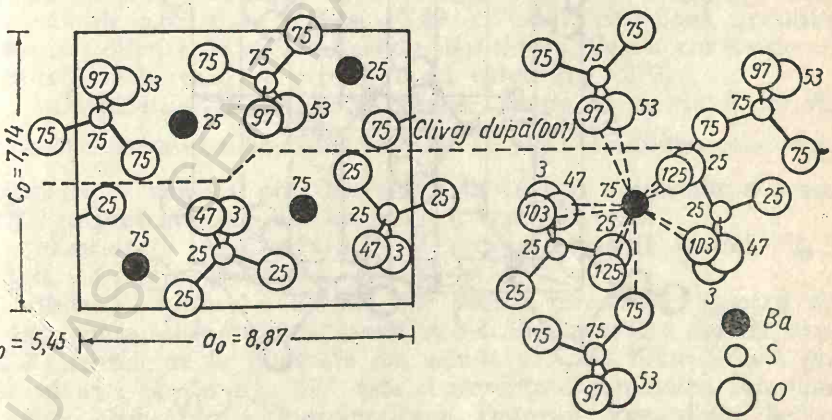


Fig. 212. Proiecția structurii baritinei pe (010); la dreapta coordinarea atomilor de bariu [12].

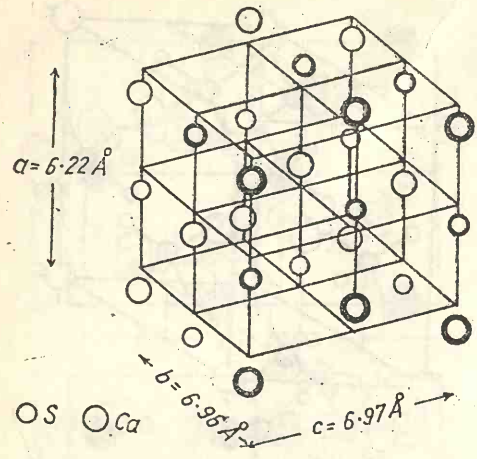


Fig. 213. Anhidrit. Diferența între configurațiile atomilor în planele (100) și (010) demonstrează că mineralul nu este pseudopatratic deși $b \approx c$ [12].

un mod de dispoziție în lanț, particularitate structurală care poate fi corelată cu înfățișarea fibroasă pe care o manifestă cîteodată anhidritul. Pe de altă parte configurația lamelară după (100) și (010) explică clivajul excelent după aceste direcții (fig. 214).

Gips — $CaSO_4 \cdot H_2O$. Monoclinic, grupul spațial C_{2h}^6 — $A2/a$. $Z = 4$. $a_0 = 5{,}68$ Å, $b_0 = 15{,}18$ Å, $c_0 = 6{,}29$ Å; $\beta = 113°50'$.

Gipsul are o pronunțată structură stratificată după (010). Unitatea de bază este alcătuită din două fișii d ioni SO_4^{2+} și Ca^{2-}, între care

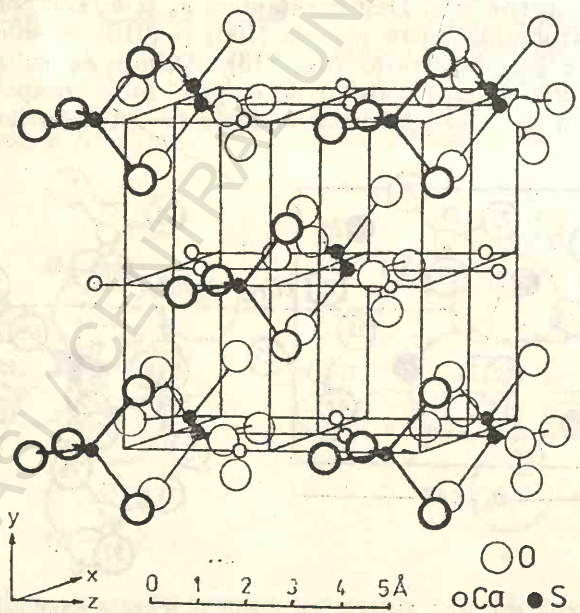


Fig. 214. Structura anhidritului privită în perspectivă [12].

se găsesc molecule de apă (figura 215). Configurația celor două unități de bază din celula elementară este corelată prin planul de simetrie cu alunecare *a* care secționează celula în două.

Planele de simetrie cu alunecare la cotele $b/4$ și $3b/4$ corelează ionii SO_4^{2+} și Ca^{2+}, precum și protonii moleculelor de apă. Ionii de calciu se găsesc între două molecule de apă și 6 atomi de oxigen ai grupelor învecinate SO_4. Cea mai mică distanță între ionii de calciu și oxigenii grupelor SO_4 se întîlnește de-a lungul axei *z*. Este direcția de alungire în gipsul fibros. Această direcție este remarcabilă și pentru proprietățile fizice, de exemplu valoarea cea mai ridicată a refringenței. Legăturile cele mai slabe se manifestă după planele (010): gipsul clivează perfect după această direcție. Moleculele de apă formează punți între ionii de calciu și doi ioni de oxigen, unul în aceeași fîșie a unității de bază, celălalt în fîșia vecină.

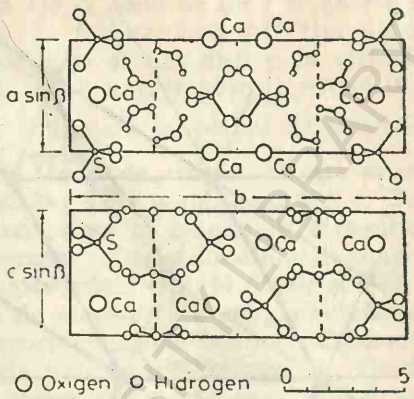


Fig. 215. Structura gipsului proiectată pe axele *c* și *a* ale celulei convenționale după Bragg [12].

Alegerea celulei elementare este o opțiune între mai multe posibilități. În planul de simetrie pot fi luați ca parametri a_0 și c_0 oricare din valorile 5,68, 6,29, 6,52 și 10,49 Å, luate cîte două, rezultînd 6 moduri diferite de a defini celula elementară. Celula convențională adoptată se bazează pe primele două valori (fig. 216).

Prin încălzire la 70—80°C, apa se pierde cu ușurință, formîndu-se semihidratul monoclinic $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Înrudirea celor două substanțe se vădește prin dispunerea în lanțuri a calciului și ionilor SO_4^{2-}. În prezența apei are loc transformarea inversă.

Fluor-apatit — $Ca_5(PO_4)_3F$. Hexagonal, grupul spațial C_{6h}^2 — $P6_3/m \cdot Z = 2$ $a_0 = 9{,}35$ Å, $c_0 = 8{,}7$ Å.

Rețeaua apatitului admite axe senare helicoidale 6_3 care sînt și axe binare helicoidale cu translația $c/2$. Este posibil a descrie structura referindu-ne la jumătate din celulă, cealaltă fiind dedusă prin efectul axei 6_3. În fig. 217 este reprezentată jumătatea inferioară a celulei elementare a fluor-apatitului. Datorită operatorului helicoidal, configurația în planul de simetrie la cota 3/4 *c* este rotită cu 180° față de aranjamentul corespunzător al atomilor în planul $c/4$. care

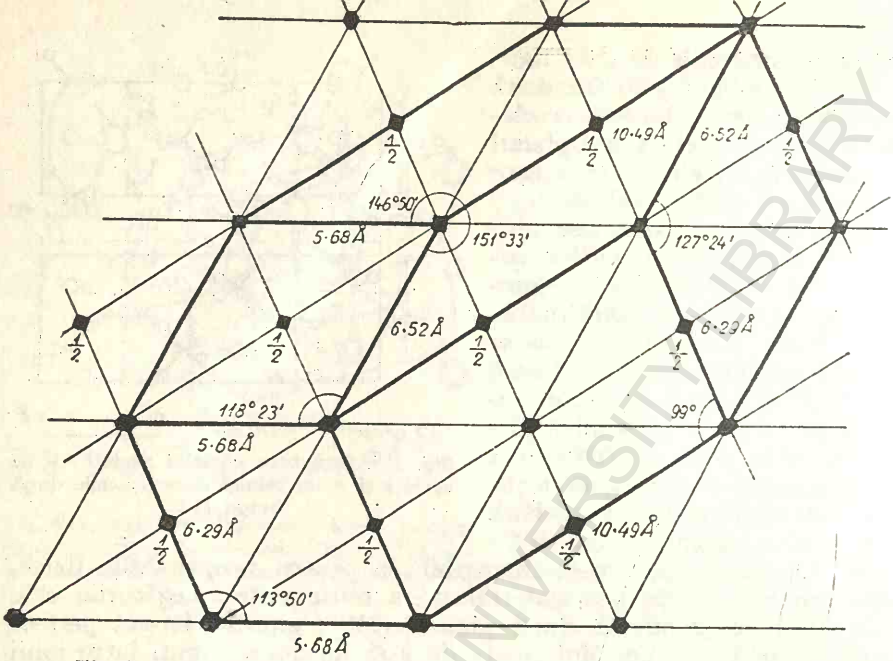


Fig. 216. Posibilitățile de alegere a celulei convenționale a gipsului [12].

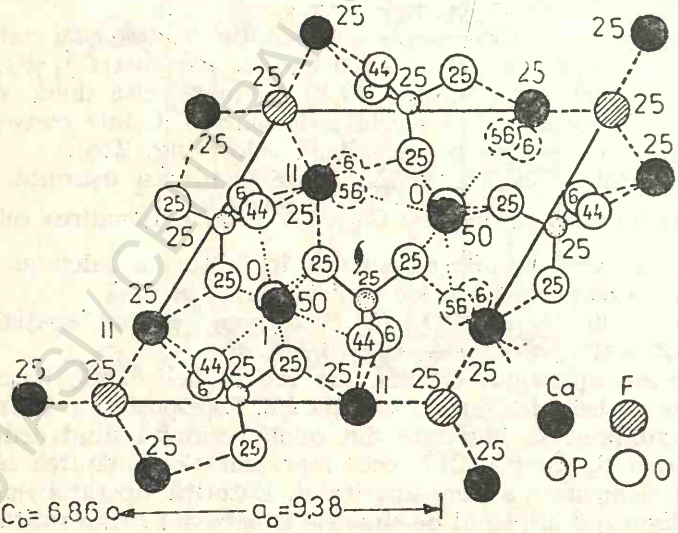


Fig. 217. Structura apatitului fluorifer proiectată pe (0001) [12].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este plan de simetrie (0001) la cota 1/4 c. Ionii de fluor se găsesc în planele de simetrie pe axele senare. În același plan, cite trei atomi de calciu (Ca_{II}) înconjoară atomii de fluor și sînt dispuși în vîrfurile unui triunghi echilateral. Pe cele două axe ternare la cotele 0 și $\frac{1}{2}c$ se găsesc alți 4 atomi de calciu (Ca_I), iar în planul de simetrie, în jurul axei ternare se găsesc cîte 3 atomi de oxigen. Acești atomi de calciu și oxigen fac parte din coloane CaO paralele cu axa z. Tot în planul de simetrie se găsesc și trei atomi ai grupărilor tetraedrice și anume atomul de fosfor și doi de oxigen ; ceilalți doi atomi de oxigen sînt deasupra și dedesubtul planului, la cotele 6 și 44 (0,06c și 0,44c). Atomii de fosfor sînt deplasați față de planele care mărginesc celula ; grupările PO_4 sînt simetrice în raport cu axele ternare. Coloanele CaO și grupările PO_4 sînt legate prin ioni de oxigen comuni. Atomii Ca_I sînt înconjurați de 9 atomi de oxigen iar atomii Ca_{II} de 6 atomi de oxigen și 1 atom de fluor.

Izostructurali cu fluor-apatitul sînt clor-apatitul și hidroxi-apatitul, avînd parametrii reticulari :

Fluor-apatit	$Ca_5(PO_4)_3F$	$a_0 = 9{,}35$ Å	$c_0 = 6{,}87$ Å
Clor-apatit	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	$a_0 = 9{,}61$ Å	$c_0 = 6{,}76$ Å
Hidroxi-apatit	$Ca_5(PO_4)_3OH$	$a = 9{,}41$ Å	$c_0 = 6{,}87$ Å

Acești compuși formează soluții solide a căror formulă generală este $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$.

Scheelit — $CaWO_4$. Cristalizează pătratic, grupul spațial C_{4h}^6 — $I\,4_1/a$. $Z = 4$; $a_0 = 5{,}24$ Å, $c_0 = 11{,}46$ Å.

Celula este centrată intern ; posedă axe cuaternare de rotoinversie și axe binare verticale în pozițiile 0,0,0 și $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; axele cuaternare drepte și stîngi se proiectează pe planele bazele în centrul cadranelor 1 și 3 respectiv 2 și 4. Structura posedă plane de simetrie cu alunecare a la cotele $\frac{1}{8}$ și $\frac{3}{8}$ (fig. 218).

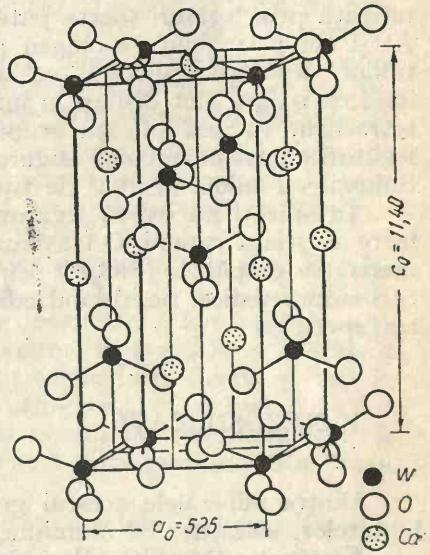


Fig. 218. Structura scheelitului [43].

Atomii de W au coordonatele

0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; 0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; 0, $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ și sînt înconjurați tetraedric de 4 atomi de oxigen (fig. 218). Ionii de calciu formează o rețea similară cu a ionilor de W dar deplasată cu $\frac{1}{2}$ c în lungul axei z. Ionii de W și Ca sînt localizați astfel în cele două poziții de rangul 4 ale grupului spațial. Planul de simetrie cu alunecare situat la cota $\frac{1}{3}$ repetă atomii de wolfram din colțurile celulei și pe cel de Ca în pozițiile atomilor din planul de la cota $\frac{1}{4}$ c. Au aceeași structură mineralele

Stolțit	$PbWO_4$	$a_0 = 5{,}45$ Å	$c_0 = 12{,}03$ Å
Wulfenit	$PbMoO_4$	$a_0 = 5{,}42$ Å	$c_0 = 12{,}10$ Å

F. SILICAȚI

Structura silicaților este dominată de gruparea $(SiO_4)^{4-}$, caracterizată prin legături foarte puternice între ionul de siliciu ($r = 0{,}39$ Å) și cei patru ioni de oxigen ($r = 1{,}32$ Å). Prin hibridizarea orbitalilor, legăturile siliciului cu oxigenul au caracter direcțional iar ionii de oxigen sînt dispuși în jurul ionului de siliciu în colțurile unui tetraedru. În unii silicați, grupurile anionice sînt individualizate și legăturile între anioni sînt asigurate de cationi; raportul O; Si = 1 : 1. Silicații cu anioni insulari de tipul $(SiO_4)^{4-}$ se numesc *nezosilicați*.

În silicați nu există legături directe între atomii de siliciu sau între aceștia și cationi. O trăsătură fundamentală rezidă, însă, în polimerizarea grupărilor $(SiO_4)^{4-}$ pentru a forma grupuri variate cu structuri caracteristice, imprimînd edificiilor cristaline ale silicaților trăsături specifice.

1. NEZOSILICAȚI

Dintre mineralele acestui grup vom descrie structurile olivinei. humitelor, silicaților de aluminiu, zirconului, sfenului și grosularului.

Forsterit — Mg_2SiO_4. Rombic, grupul spațiul D_{2h}^{16} *Pbnm*. $Z = 4$; $a_0 = 4{,}756$ Å, $b_0 = 10{,}195$ Å, $c_0 = 5{,}881$ Å.

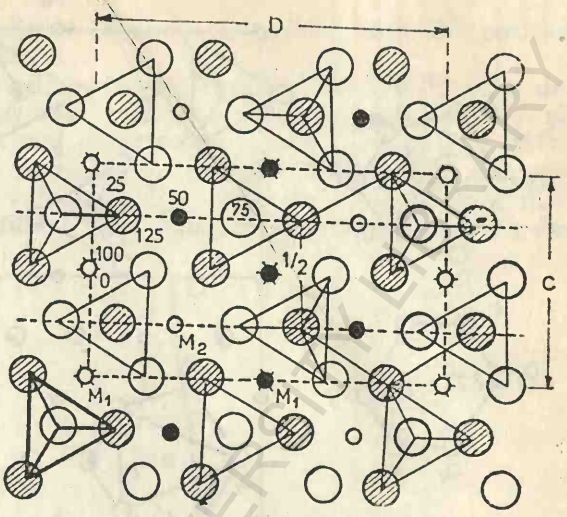


Fig. 219. Structura forsteritului; proiecție pe planul (100). Atomii de oxigen în grupări teraedrice cu vîrful la dreapta și alternativ la stînga. Atomul central de siliciu nu este figurat. Atomii de oxigen sînt figurați la cota 25 prin cercuri haşurate, iar la cota 75 prin cercuri albe. Ionii de magneziu sînt figurați la cota 0 prin cercuri mici albe și la cota 50 prin cercuri mici negre. Pozițiile M_1 în centre de simetrie; pozițiile M_2 în plane de simetrie [12].

În structura forsteritului, grupurile SIO_4 sînt individualizate iar ionii de magneziu fac legătura între ele (fig. 219). Proiectată pe planul (100), structura are următoarele caracteristici. Atomii de oxigen se găsesc în două nivele paralele cu (100), dispuse alternativ, asemănător rețelei hexagonale compacte. Ionii de magneziu, coordonați de 6 atomi de oxigen aparținînd la două nivele învecinate, ocupă două poziții neechivalente. Poziția M_1 coincide cu centrele de simetrie ale grupului spațial; simetria lor punctuală este $\bar{1}$. Pozițiile M_2 au poliedrul coordinare neregulat; simetria lor punctuală este m dar apropiată de $3m$, cu pseudoaxa ternară paralelă cu axa x. Valoarea medie a distanței Mg—O este 2,16 Å.

Magneziul poate fi substituit în orice proporție prin fier. Fayalitul $FeSiO_4$ are constantele $a_0 = 4{,}817$ Å, $b_0 = 10{,}477$ Å, $c_0 = 6{,}105$ Å. O ușoară îmbogățire a fierului față de magneziu a fost pusă în evidență pentru termenii intermediari și anume în pozițiile M_2. Există de asemenea o serie continuă de soluții solide între fayalit și tefroit —Mn_2SiO_4; constantele acestuia din urmă sînt $a_0 = 4{,}90$ Å, $b_0 = 10{,}60$ Å, $c_0 = 6{,}25$ Å. Nici în cazul acesta distribuția fierului și manganului nu este statistică în termenii intermediari; Mn^{2+} are tendința de a prefera pozițiile M_2.

În monticellit — $CaMgSiO_4$, atomii de calciu ocupă pozițiile M_2.

Din fig. 220 reiese distorsiunea poliedrelor de coordinare în jurul pozițiilor M_1 și M_2, situarea acestor octaedri deformați în structură,

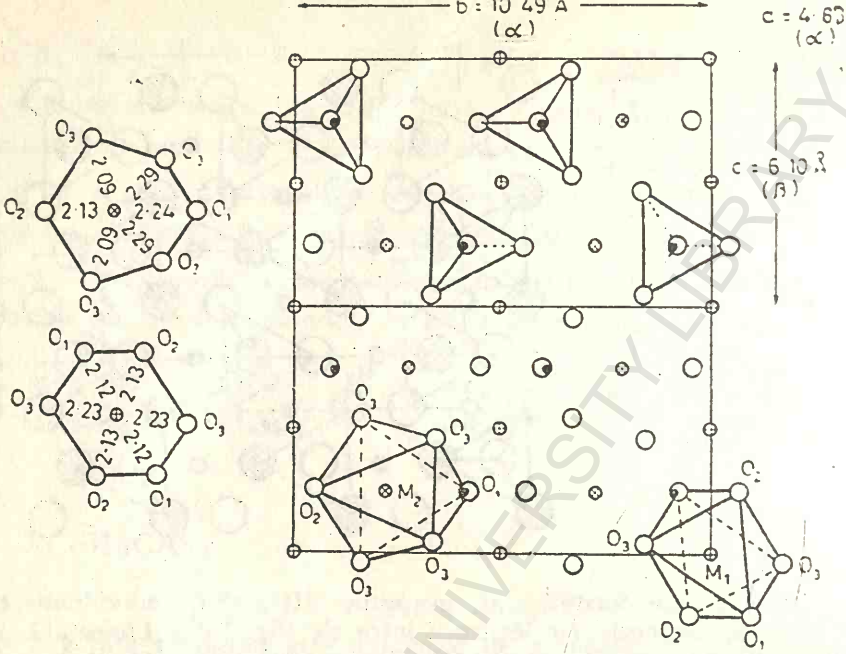


Fig. 220. Poliedrele de coordinare ale forsteritului în pozițiile M_1 și M_2, evidențiindu-se distorsiunea lor; atomii de siliciu sînt figurați cu cercuri negre mici [10].

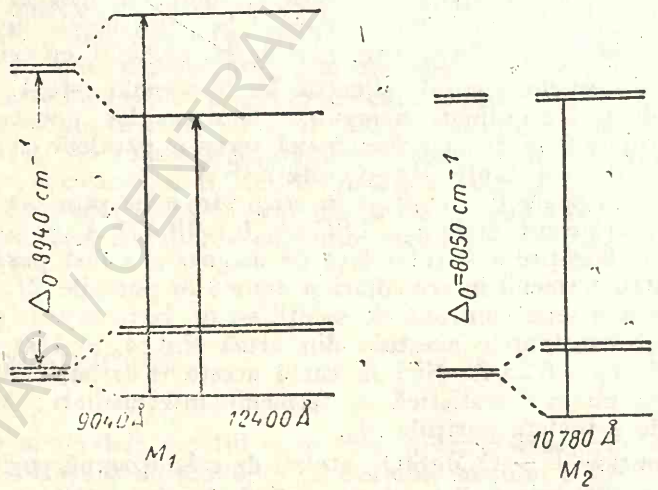


Fig. 221. Nivelele de energie ale fierului în structura olivinei; despicarea termenilor t_{2g} și e_g cu tranzițiile deduse din spectrul de absorbție al olivinei [10].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precum și deplasarea pozițiilor atomilor de siliciu față de poziția ideală în interiorul teraedrilor.

Despicarea nivelelor de energie ale orbitalilor Fe $3d$ este de 10 400 cm^{-1} în soluție apoasă; însă în ambianța pozițiilor M_1 și M_2 are loc și despicarea mai departe a nivelelor t_{2g} și e_g (fig. 221). Energia de stabilizare a nivelelor t_{2g} este 2/5 Δ. Este însă necesar să se amelioreze această valoare, ținîndu-se seama de despicarea mai departe a energiei orbitalilor t_{2g} și e_g pusă în evidență de spectrele de

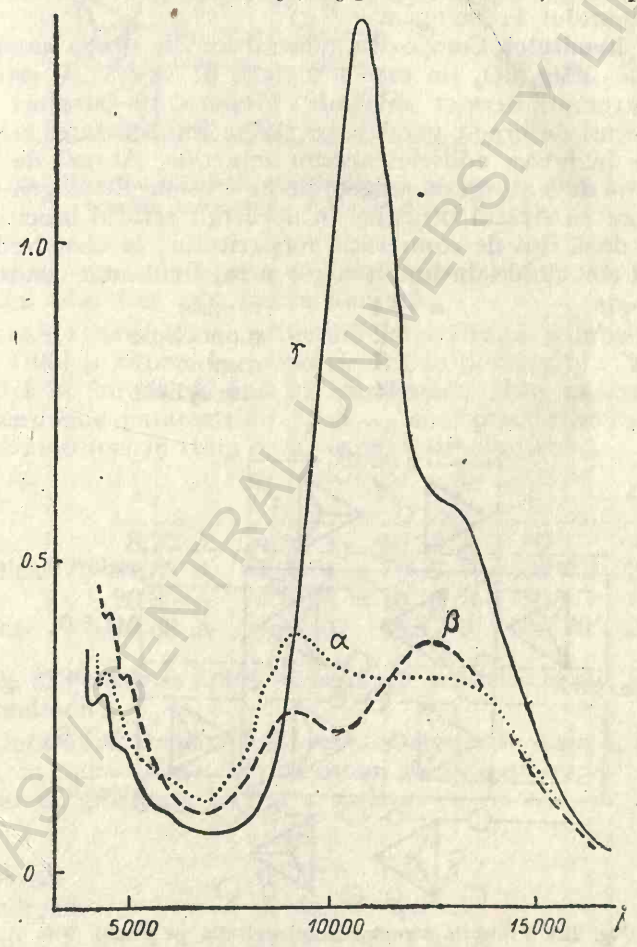


Fig. 222. Spectrele de absorbție ale fayalitului în direcțiile α, β, γ [10].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

absorbție ale fayalitului (fig. 222). Valorile lui Δ_0 sînt estimate la 8940 cm^{-1} (M_1) și 8050 cm^{-1} (M_2). Despicarea grupului t_2 este de 1800 cm^{-1} pentru cele două poziții M_1 și M_2.

Electronii vor ocupa orbitalii cei mai stabili cu energiile M_1 $2/5\Delta_0 \pm 620 = 4200$ cm^{-1} și M_2 $2/5\ \Delta_0 \pm 1240 = 4460$ cm^{-1}.

În fayalitele manganifere forma benzii de absorbție a ionului manganos în direcția $\gamma \| a$ se schimbă cu compoziția. Banda intensă de la 10 780 Å se deplasează spre lungimi de undă mai mari cu creșterea conținutului în mangan.

Grupa humitului. Compoziția mineralelor din grupa humitului — $Mg(OM, F)_2 \cdot nMg_2SiO_4$ (în care n variază de la 1 la 4) este o consecință a structurii acestor minerale, formate din straturi de forsterit și straturi de brucit paralele cu (100); împachetarea hexagonală se menține în întreg edificiul acestor minerale. Atomii de Mg sînt coordinați fie de 6 atomi de oxigen, fie de 4 atomi de oxigen și 2 oxidrili și fluor în stratul brucitic. În norbergit stratul brucitic se găsește între două fîșii de compoziția forsteritului; în chondrodit fîșiile de forsterit sînt duble, în humit triple și în clinohumit cuadruple.

Norbergit	$n = 1$	rombic
Chondrodit	2	monoclinic
Humit	3	rombic
Clinohumit	4	monoclinic

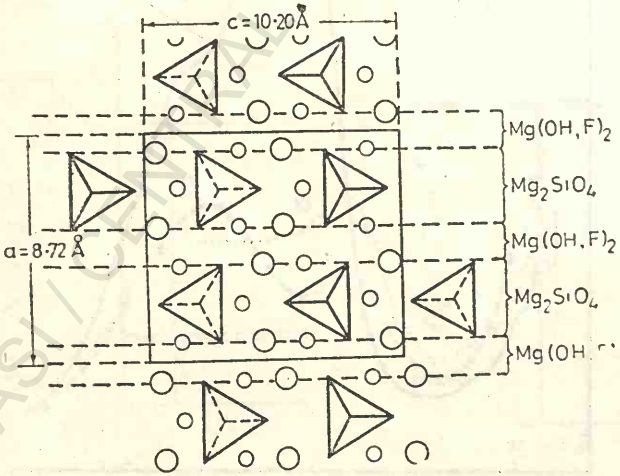


Fig. 223. Proiecția structurii norbergitului pe planul (010). Cercuri mari — OH, F; cercuri mici Mg, tetraedri — grupările SiO_4 [12].

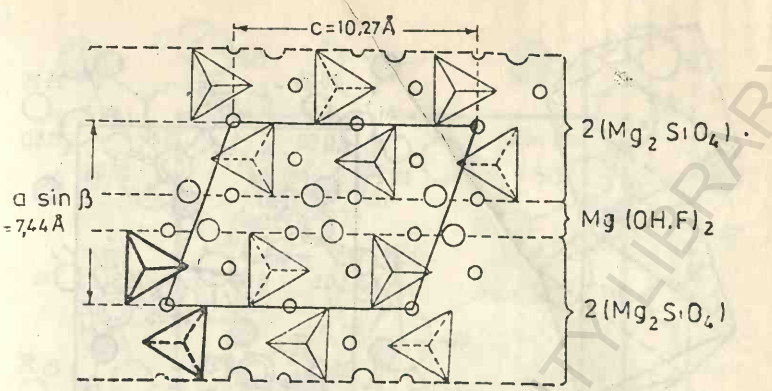


Fig. 224. Proiecția structurii chondroditului pe planul (010). Stratul brucitic între strate duble de forsterit [12].

Nu se cunosc minerale lipsite de fluor în acest grup, iar înlocuirea magneziului prin fier este foarte limitată.

Alternanța stratelor cu structura forsteritului și brucitului are loc după (100) și anume în proporție 1:1 în norbergit, 2:1 în chondrodit, 3:1 în humit și 4:1 în clinohumit. Este motivul pentru care dimensiunile parametrilor b_0 și c_0 sînt practic aceleași pentru toți membrii grupei în timp ce a_0 variază sistematic:

	a_0	b_0	c_0	β	Z	grup sp.
Norbergit	8,72 Å	4,70 Å	10,20 Å	90°	4	*Pbnm*
Chondrodit	7,87 Å	4,73 Å	10,27 Å	109°02′	2	$P2_1/c$
Humit	20,86 Å	4,74 Å	10,23 Å	90°	4	*Pbnm*
Clinohumit	13,68 Å	4,75 Å	10,27 Å	100°50′	2	$P2_1/c$

În fig. 223 și 224 se arată succesiunea stratelor bazale în norbergit și chondrodit.

Distanța între planele (100) este a și respectiv $a \sin \beta$, aproximativ egală cu numărul de fișii de atomi de oxigen respectiv oxidrili, multiplicat cu grosimea 1,45 Å a acestora.

	$a \sin \beta$
Norbergit	$8{,}72 \simeq 6 \cdot 1{,}45$ Å
Chondrodit	$7{,}44 \simeq 5 \cdot 1{,}49$ Å
Humit	$20{,}86 \simeq 14 \cdot 1{,}49$ Å
Clinohumit	$13{,}44 \simeq 9 \cdot 1{,}49$ Å

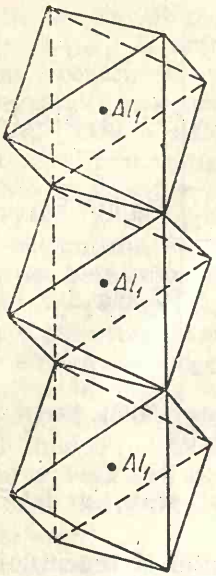


Fig. 225. Lanț de grupe octaedrice AlO_6.

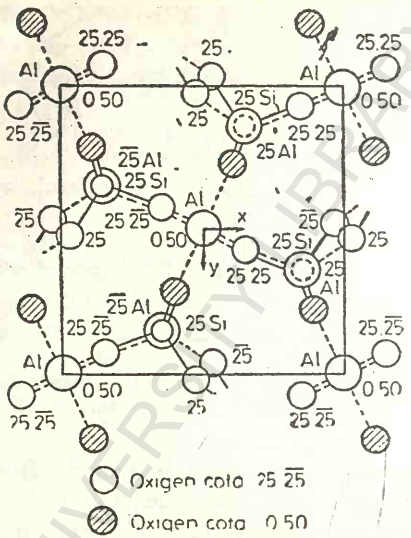


Fig. 226. Structura sillimanitului văzută în lungul axei z [12].

Grupa silicaților de aluminiu. Silicatul de aluminiu este trimorf; modificațiile sale sînt sillimanitul, andaluzitul și distenul. Toate au o deosebită importanță petrologică.

Sillimanit — $Al_2O(SiO_4)$. Rombic, grupul spațial D_{2h}^{16} — *Pbnm*. $Z = 4$. $a_0 = 7{,}44$ Å, $b_0 = 7{,}9$ Å, $c_0 = 5{,}76$ Å.

În structura sillimanitului se evidențiază coloane de octaedri AlO_6 paralele cu axa z, în care înlănțuirea se realizează prin muchii comune ale octaedrilor (fig. 225); legătura între coloane se obține în egală proporție prin atomi de siliciu și de aluminiu coordinați de atomii de oxigen ai coloanelor octaedrice. În structura sillimanitului, aluminiul se găsește atît în coordinare octaedrică cît și tetraedrică. Distanța Al—O este de 1,9 Å în coordinarea 6 și de 1,7 Å în coordinarea 4. Jumătate din atomii de Al sînt în coordinarea 6, cealaltă jumătate în coordinarea 4. Dispoziția coloanelor octaedrice în proiecția pe bază este redată în figura 225 iar întreaga structură proiectată în lungul axei z în figura 226.

Structura în lanțuri a sillimanitului se manifestă în habitusul prismatic al cristalelor după axa z și în structura sa fibroasă.

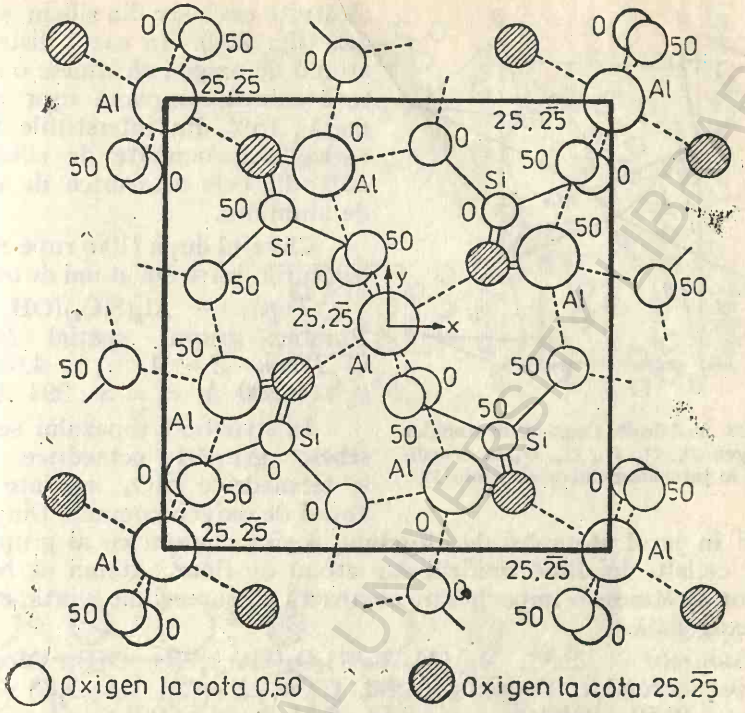


Fig. 227. Structura andaluzitului în lungul axei z. Sînt figurate legăturile între atomii de oxigen și de siliciu, respectiv aluminiu, prin linii duble; acestea corespund de fapt legăturilor cu doi atomi de oxigen situați la nivele diferite [12].

Andaluzit — $Al_2O(SiO_4)$. Rombic, grupul spațial D_{2h}^{12} — *Pnnm*. $Z = 4$. $a = 7{,}78$ Å, $b_0 = 7{,}92$ Å, $c_0 = 5{,}57$ Å.

În structura andaluzitului se regăsesc aceleași lanțuri de octaedri AlO_6, dispuși după axa z, legate alternativ prin atomi de siliciu în coordinare tatraedrică și prin atomi de aluminiu înconjurați de 5 atomi de oxigen. Coordinarea 5 este neobișnuită la aluminiu.

Disten — $Al_2O(SiO_4)$. Triclinic, grupul spațial C_i^1 — $P\bar{1}$ · $Z = 4$. $a_0 = 7{,}10$ Å, $b_0 = 7{,}74$ Å, $c_0 = 5{,}57$ Å; $\alpha = 90°5'$, $\beta = 101°2'$, $\gamma = 105°44'$.

Este caracteristică coordinarea octaedrică a aluminiului și în pozițiile de legătură între coloanele AlO_6, așezate paralel cu axa z, ceea ce individualizează în structura distenului grupările tetraedrice

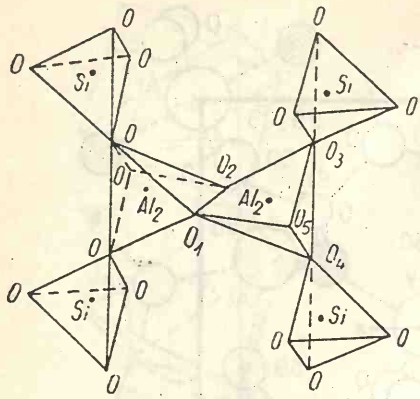


Fig. 228. Andaluzit. Dispozițiile atomilor de oxigen O_1, O_2, O_3, O_4, O_5 în coordinare 5 în jurul atomului de aluminiu [12].

alcătuite exclusiv din siliciu și oxigen (fig. 229). În cazul distenului atomii de oxigen alcătuiesc o structură cubică compactă ușor deformată; 15% din interstițiile tetraedrice sînt ocupate de siliciu și 40% din cele octaedrice de atomi de aluminiu.

Clivajul după (100) rupe numai legăturile între doi atomi de oxigen.

Topaz — $Al_2(SiO_4)(OH, F)_2$. Rombic, grupul spațial D_{2h}^{16} — — $Pbnm \cdot Z = 4$. $a_0 = 4{,}650$ Å, $b_0 = 8{,}800$ Å, $c_0 = 8 : 394$ Å.

În structura topazului se deosebesc grupări octaedrice AlO_6 și tetraedrice SiO_4 asociate prin atomi de oxigen comuni. Din cei 6 atomi în jurul atomului de aluminiu, 4 sînt comuni cu ai grupărilor SiO_4, ceilalți doi fiind oxidrili sau atomi de fluor. Atomii de oxigen și fluor alcătuiesc o împachetare compactă cu succesiune mixtă, cubică și hexagonală.

Staurolit — Fe^{2+}, Mg)(Al, $Fe^{3+})_9O_6(SiO_4)_4$ (O, $OH)_2$. Monoclinic pseudorombic. Grupul spațial $C2/m$. $Z = 2$; $a = 7{,}88 - 7{,}96$ Å, $b = 16{,}50 - 16{,}82$ Å, $c = 5{,}55 - 5{,}71$ Å; $\beta = 90°$.

Celula staurolitului conține 48 atomi de oxigen în configurația structurii cubice compacte, asemănătoare distenului și prin dispoziția coloanelor din grupuri octaedrice AlO_6 și tetraedrice SiO_4, paralele cu axa z; valoarea constantelor c este astfel practic aceeași la ambele minerale. Compoziția staurolitului se acordă cu alcătuirea sa prin alternanța stratelor de compoziția $Fe(OH)_2$ cu cele avînd alcătuirea distenului.

În fig. 231 este reprezentată structura staurolitului văzută pe planul (001) în limita a două celule convenționale. În cuprinsul stratului de silicat de aluminiu este figurată celula distenului, reliefînd relațiile dintre cele două minerale $(0,10)_{st} \,||\, (100)_{dist.}$ $X_{st} \,||\, Y_{dist.}$, $Z_{st} \,||\, Z_{dist.}$; de asemenea $a_{st} = b_{dist.}$, $c_{st} = c_{dist.}$.

Dispoziția similară a atomilor la nivelul stratelor de silicat de aluminiu se materializează în creșterea orientată a celor două minerale.

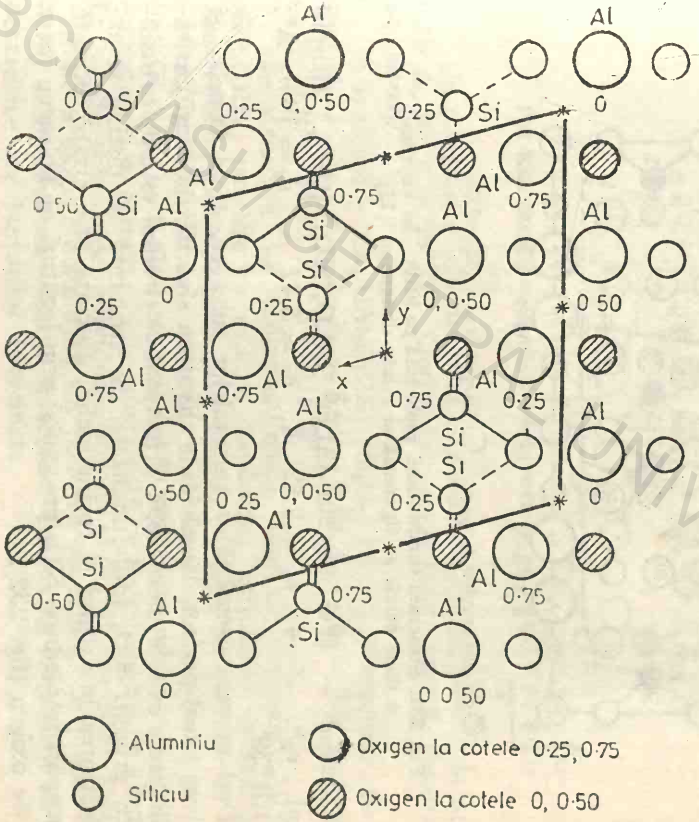


Fig. 229. Structura distenului proiectată în lungul axei z [12].

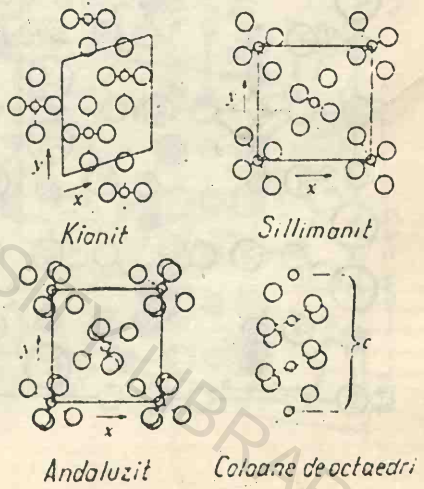


Fig. 230. Lanțurile (AlO_6) în sillimanit, andaluzit și disten [12].

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

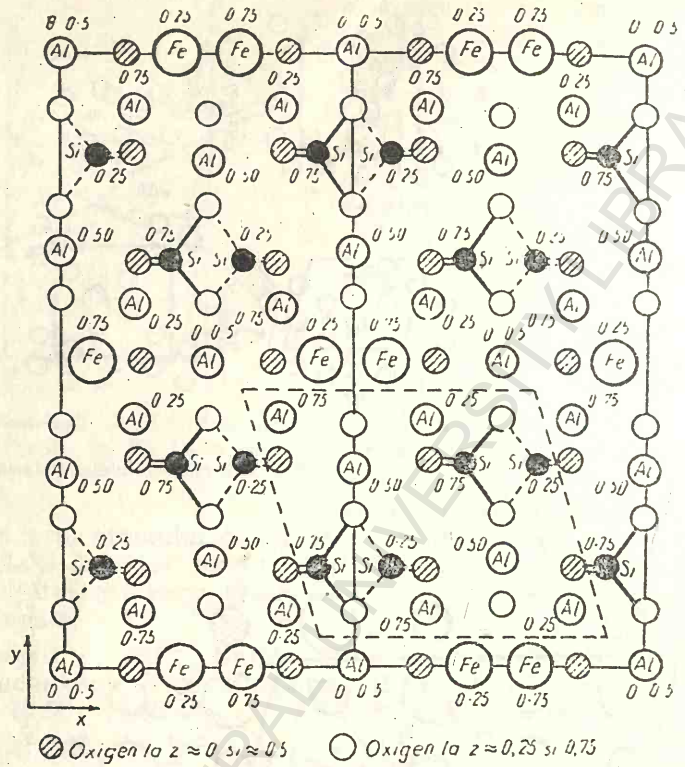


Fig. 231. Structura staurolitului proiectată pe (010). În cuprinsul a două celule se figurează și celula distenului [12].

Cloritoid — $(Fe^{2+},Mg,Mn)_2(Al,Fe^{3+})Al_3O_2[SiO_4]_2(OH)_4$. Grupul spațial c_2/c. $Z=4$; $a_0 = 2{,}52$ Å, $b_0 = 5{,}47$ Å, $c_0 = 18{,}9$ Å'; $\beta = 101°39'$.

Deși aparent asemănător mineralelor micacee, fiind lamelar și cu clivaj bazal perfect, lamelele de clivaj nu sînt flexibile iar duritatea mineralului este mare: 6,5. Structural cloritoidul este un ortosilicat cu grupuri SiO_4 individualizate. În structură se disting strate cu alcătuirea brucitului și corindonului, asociate prin strate formate din grupări tetraedrice SiO_4 precum și prin legături de hidrogen între ionii de oxigen (fig. 232).

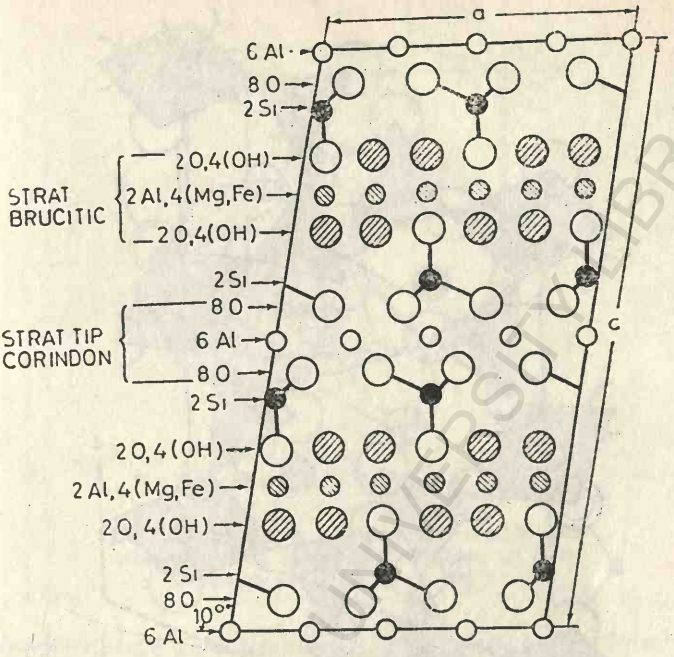


Fig. 232. Structura cloritoidului proiectată pe planul (010) [12].

Un polimorf al cloritoidului este triclinic cu valoarea c de numai 9,16 Å, iar $\beta = 96°53'$. Cloritoidul manganifer poartă denumirea de *ottrelit*.

Clinozoizit — $Ca_2AlAl_2O(OH)\,[Si_2O_7]\,[SiO_4]$. Monoclinic. Grupul spațial $P2_1/m \cdot Z = 2 \cdot a_0 = 8{,}81 - 8{,}88$ Å, $b_0 = 5{,}61 - 5{,}64$ Å, $c_0 = 10{,}15 - 10{,}17$ Å; $\beta = 115°20'$.

În structură se individualizează lanțuri continue AlO_6 și $AlO_4(OH)_2$, paralele cu axa y. Legăturile grupărilor octaedrice se realizează în aceste lanțuri prin muchii comune ale poliedrelor octaedrice (fig. 233). Fixarea lanțurilor unele de altele are loc prin grupurile SiO_4 și Si_2O_7, ai căror oxigeni sînt în parte comuni cu cei ai grupurilor octaedrice. Structura este completată cu ioni de fier și de aluminiu în grupări octaedrice individuale precum și cu ioni de calciu înconjurați de 9 oxigeni delimitînd un poliedru neregulat. În proiecția pe (010) se observă că oxidrilii înlocuiesc alternativ oxigenii grupărilor octaedrice ale lanțurilor învecinate.

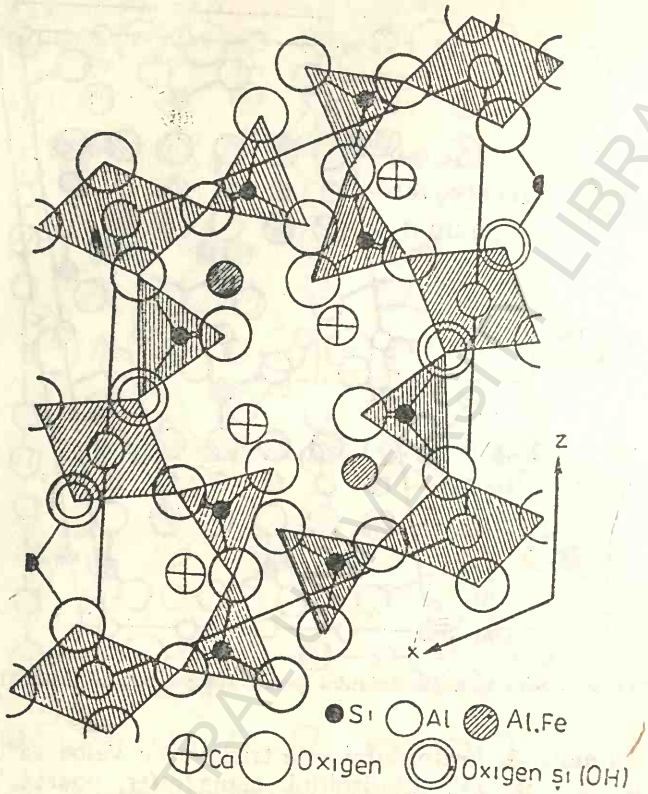


Fig. 233. Structura clinozoizit-epidotului proiectată pe planul (010) [12].

Epidotul corespunde înlocuirii prin Fe^{3+} a unei părți a ionilor de aluminiu situați în afara lanțurilor (fig. 233).

Grossular — $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Izometric, grupul spațial O_h^{10} — *Ia3d*. $Z = 8$.

Datorită mărimii celulei, imaginea de ansamblu este greu de descris. Configurația este redată în perspectivă și în proiecție pe fața de cub în fig. 234 și 235. Din cea de a doua figură reiese coordinația atomilor de Si, Al și Ca. Grupările SiO_4 sînt independente unele de altele; poliedrul AlO_6 este ușor distorsionat iar calciul se găsește în interstițiile din înlănțuirea poliedrelor SiO_4 și AlO_6.

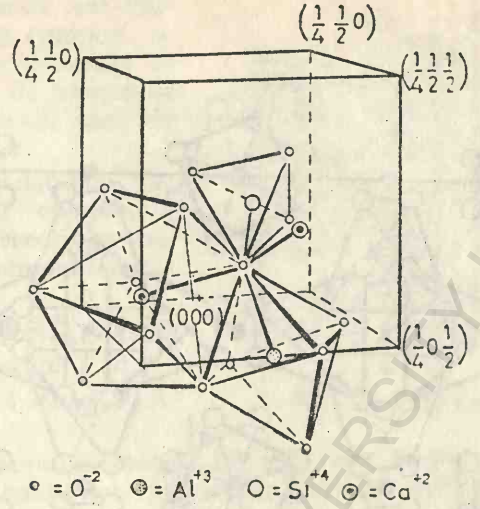


Fig. 234. Structura grosularului la nivelul unei subcelule pentru a evidenția poliedrele de coordinare ale Si, Al și Ca [12].

Grossularul este unul din termenii reprezentați prin formula generală $R^{2+}_3 R^{3+}_2 (SiO_4)_3$ în care R^{2+} = Ca, Mg, Fe, Mn iar R^{3+} = Al, Fe, Cr, după cum urmează

piralspite	Pirop	$Mg_3Fe_2(SiO_4)_3$	a_0 = 11,459 Å
	Almandin	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	11,526 Å
	Spessartin	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	11,621 Å
ugrandite	Grossular	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	11,581 Å
	Andradit	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	12,048 Å
	Uvarovit	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	12,00 Å

În structura grossularului distanțele Si—O 1,64 Å, Al—O 1,95 Å Ca—O 2,33 Å și 2,49 Å. Precizia cu care pot fi determinate coordonatele atomilor permite a măsura cu exactitate distanțele dintre atomii centrali și liganzi ; poliedrele de coordinare cele mai regulate ale ugranditelor se întîlnesc la andradit, cele mai deformate la grossular. Pentru a explica stabilitatea piralspitelor în care Mg^{2+}, Fe^{2+} și Mg^{2+} se

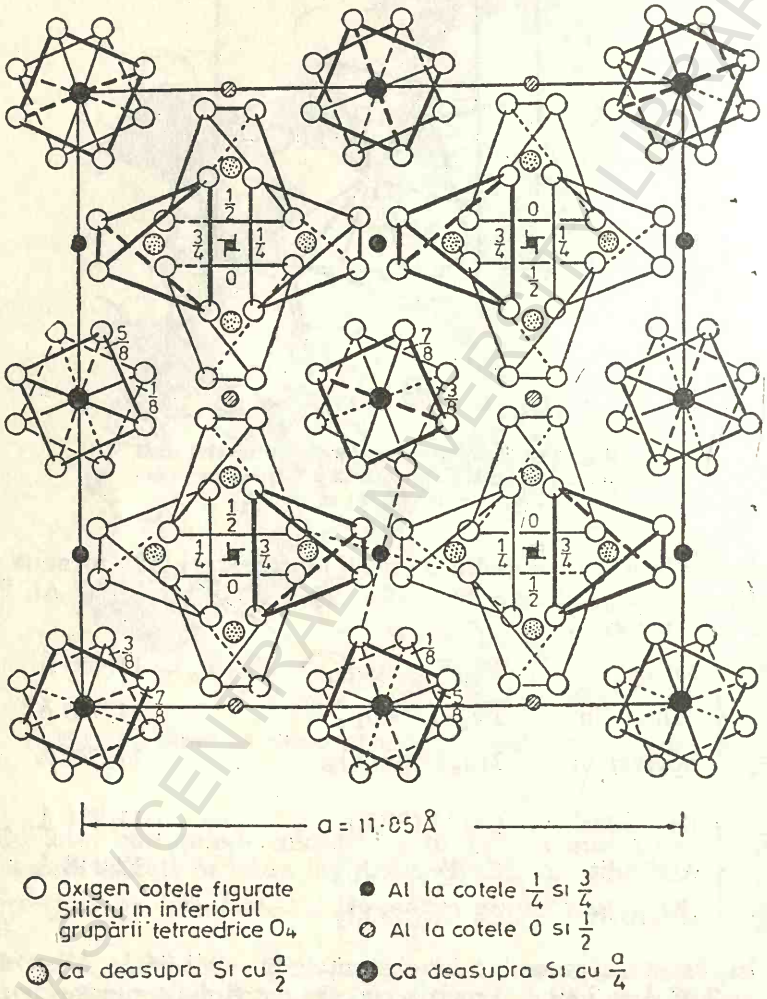


Fig. 235. Structura grossularului proiectată pe o faţă de cub [12].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

găsesc în coordinare mai ridicată decît în alți compuși, se presupune că în structura acestora 4 atomi de oxigen se află mai aproape de ionii de magneziu sau fier.

Variația constantei a_0 este lineară cu chimismul, mijloc folosit deseori pentru determinarea compoziției granaților.

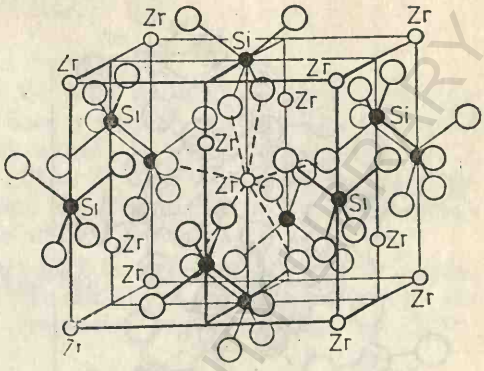


Fig. 236. Structura zirconului.

Zircon — $ZrSiO_4$. Patratic, grupul spațial D_{4h}^{19} — $I4_1\ amd$. $Z = 4$; $a_0 = 5{,}60$ Å, $c_0 = 5{,}98$ Å.

Simetria grupului spațial $I\,4_1\,amd$ este reprezentată grafic în fig. 236. Axele cuaternare helicoidale sînt alternativ drepte și stîngi, planele m sînt paralele cu (100) și (010), iar planele de simetrie cu alunecare diagonală sînt paralele cu (110) și ($1\bar{1}0$). Originea se găsește la intersecția a trei axe binare.

Distingem în primul rînd două seturi de poziții distincte fără grade de libertate avînd coordonatele $0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ și $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\,0,\frac{3}{4}$; cele două grupe de coordonate pentru fiecare poziție sînt corelate datorită caracterului central intern al rețelei care, prin natura sa, este o celulă dublă (celula Bravais $4I$).

Alte două seturi de poziții echivalente fără grade de libertate au coordonatele $0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ și $0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$. Simetria punctuală a acestor poziții este $42\,m$.

Primele două poziții sînt ocupate în rețeaua zirconului de atomii de zirconiu, celelalte două de atomi de siliciu.

În structură se disting deci patru rețele centrate intern, două cu atomi de zirconiu și celelalte două cu atomi de siliciu. Celula elementară conține 4 atomi de zirconiu și 4 atomi de siliciu, deci 4 grupări $ZrSiO_4$, respectiv 16 atomi de oxigen. În grupul spațial considerat sînt 32 poziții cu 3 grade de libertate și 16 poziții cu 2 grade de libertate, avînd simetria punctuală m. Atomii de oxigen ocupă astfel de poziții.

Atomii de oxigen sînt grupați tetraedric în jurul atomilor de siliciu, cîte doi simetrici în raport cu planele de simetrie m (100) și

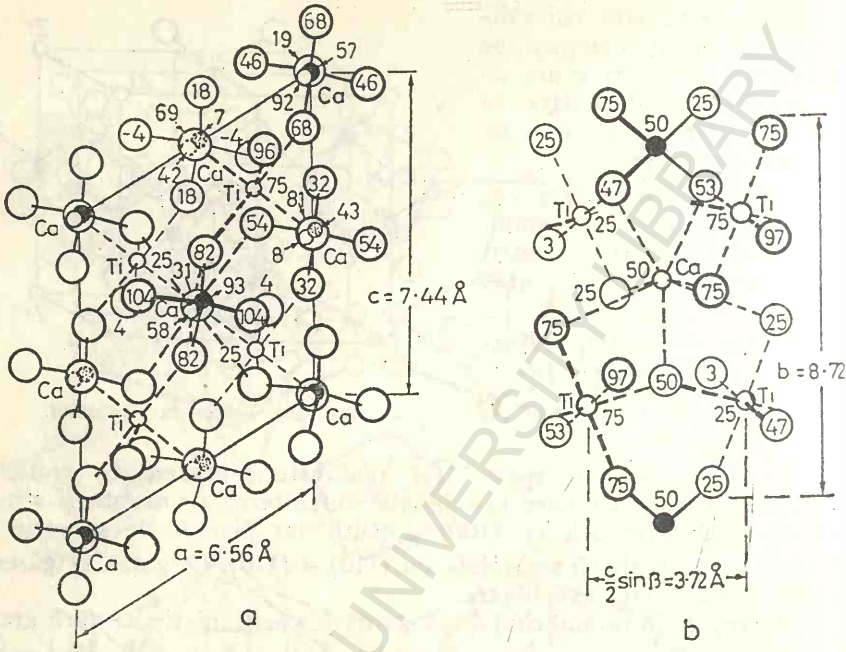


Fig. 237. Structura sfenului:
a — proiecție pe (010); *b* — proiecție pe (100) pentru a evidenția coordinarea 4,6 și 7 a atomilor de Si, Ti și

(010); acești atomi se găsesc localizați în planele de simetrie *m*, ceea conferă acestor poziții simetria punctuală *m*. Tetraedrii SiO_4 au aceea orientare în jurul atomilor de siliciu din același plan orizontal dar sî rotiți cu 90° față de aceștia în jurul atomilor de siliciu din plane învecinate. Motivul rețelei centrate intern este alcătuit din 2 ato de Zr, 2 atomi de Si și 8 atomi de O, aceștia din urmă grupați cî patru în jurul celor doi atomi de Si (fig. 236).

Sfen — $CaTi(SiO_4)$ (O, OH, F). Monoclinic, grupul spațial C_{2h}^6 $C\,2\,c \cdot Z = 4$; $a_0 = 6{,}56$ Å, $b_0 = 8{,}72$ Å, $c_0 = 7{,}44$ Å; $\beta = 119°43'$

Și în structura sfenului se individualizează grupări independen SiO_4. Calciul este înconjurat de 7 atomi de oxigen (CaO_7) iar titan de 6 atomi de oxigen (TiO_6). Cele trei tipuri de poliedre de coordina se asociază prin colțuri sau muchii comune. Gruparea teraedri SiO_4 are comună o muchie cu poliedrul CaO_7, în timp ce octaedr TiO_6 are patru muchii comune cu poliedrele CaO_7. Unul din ato de oxigen care nu face parte din poliedrele de coordinare ale siliciul poate fi înlocuit prin OH sau F.

2. SORO- ŞI CICLOSILICAŢI

Cea mai simplă asociere are loc între două grupări tetraedrice ce au un atom de oxigen comun. Este o situaţie rar întîlnită. Datorită structurii menţionate, celor doi atomi de siliciu le revin numai 7 atomi de oxigen; raportul O : Si = 7 : 2. Formula anionului este $(Si_2O_7)^{6-}$ deoarece numai 6 atomi de oxigen au un orbital disponibil (fig. 238). Astfel de silicaţi se numesc sorosilicaţi.

Grupurile SiO_4 se pot asocia însă în inele cu 3, 4 sau 6 unităţi tetraedrice, legate între ele prin cîte doi atomi de oxigen comuni. Cu raportul O : Si = 3 : 1, anionii respectivi au formulele $(Si_3O_9)^{6-}$, $(Si_4O_{12})^{8-}$, $(Si_6O_{18})^{12-}$.

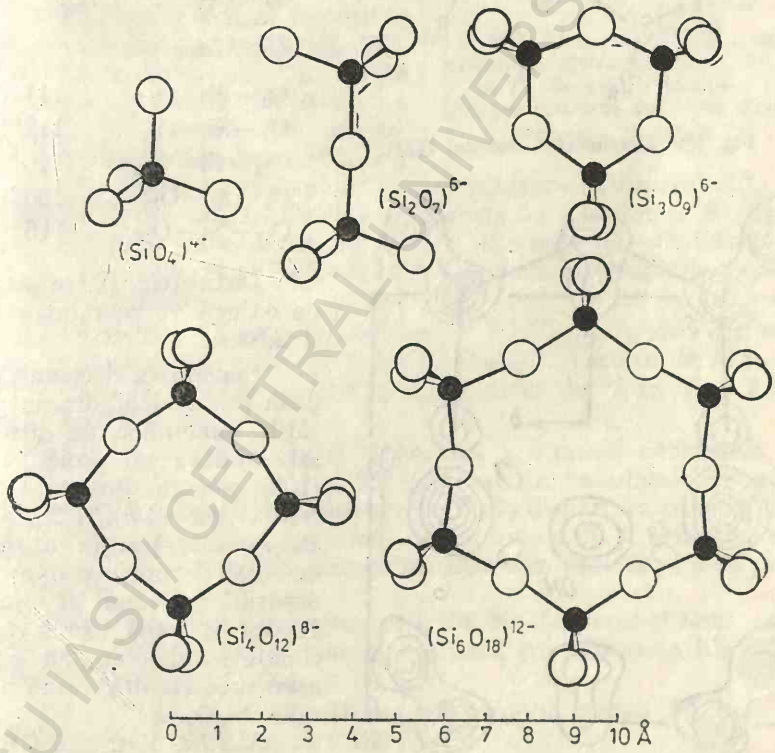


Fig. 238. Grupare dublă de tetraedri SiO_4 şi grupări inelare cu 3,4 şi 6 poliedre de coordinare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hemimorfit. $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$. Rombic, grupul spaţial C_{2v}^{20} — *Imm*. $Z = 2$; $a_0 = 8{,}37$ Å, $b_0 = 10{,}67$ Å, $c_0 = 5{,}10$ Å.

Structura este lipsită de centru de simetrie. Hemimorfitul oferă unul din rarele cazuri ale unui anion Si_2O_7 alcătuit din două grupări tetraedrice avînd un colţ comun. Anionul este figurat schematic în fig. 239; unghiul Si—O—Si este de 133° iar distanţa Si—Si de 3,18 Å. Tetraedrii SiO_4 sînt deformaţi, ceea ce reiese din distanţele între Si şi atomii de oxigen, precum şi din unghiurile O—Si—O în interiorul tetraedrilor:

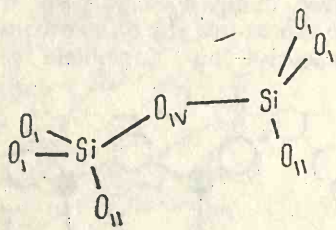


Fig. 239. Hemimorfit; anionul Si_2O_7.

Distanţe

Si—O_I	1,62 Å
Si—O_{II}	1,60 Å
Si—O_{IV}	1,72 Å

Unghiuri

O_I—Si—O_I	111°30′
O_I—Si—O_{IV}	112°30′
O_{II}—Si—O_{IV}	116°
O_I—Si—O_{IV}	100°
O_{II}—Si—O_{IV}	116°

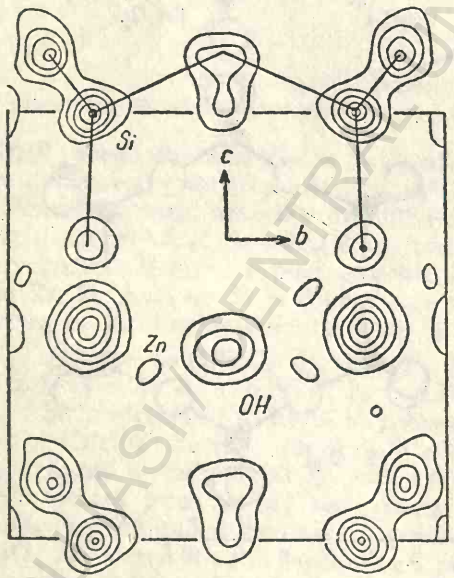


Fig. 240. Hemimorfit. Densitatea electronică proiectată pe (100).

Distanţele dintre atomii de oxigen variază între 2,56 şi 2,82 Å.

Densitatea electronică dedusă prin calcul din intensităţile imaginilor de difracţie este redată în proiecţia pe (100), pentru jumătate din celula elementară (1/2 *b* şi *c*). Reiese clar poziţia atomilor de zinc, de siliciu şi oxigen, a oxidrililor precum şi a moleculelor de apă localizate în canale paralele cu axa *z*; de asemenea rezultă forma anionilor Si_2O_7.

Melilit. Patratic. Grupul spaţial $D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m \cdot Z = 2$; $a_0 = 7{,}8$ Å, $c_0 = 5{,}00$ Å.

Melilitele sînt soluții solide de gehlenit—$Ca_2Al_2SiO_7$ și akermanit — $Ca_2MgSi_2O_7$. Pentru termenii extremi:

— Gehlenit

$a_0 = 7{,}690$ Å, $c_0 = 5{,}067$ Å

— Akermanit

$a_0 = 7{,}843$ Å, $c_0 = 5{,}010$ Å

Tetraedrii SiO_4 se asociază cîte doi prin un colț comun, în grupe Si_2O_7; Al și Mg se găsesc de asemenea în coordinare tetraedrică, poliedrele de coordinare fiind dispuse în fîșii paralele cu baza (001 (fig. 241). Legătura acestora este asigurată prin ionii de calciu. În structura akermanitului atomii de magneziu ocupă colțurile (tetraedrii T_1) și centrul fețelor bazale ale celulei elementare. Tetraedrii T_2 și T_3 alcătuiesc grupa Si_2O_7. Calciul se găsește în coordinare 8 dar poliedrul respectiv este deformat: patru distanțe Ca—O între 2,43— — 2,44 Å celelalte între 2,68—2,71 Å. În acest caz grupările Si_2O_7 sînt bine individualizate.

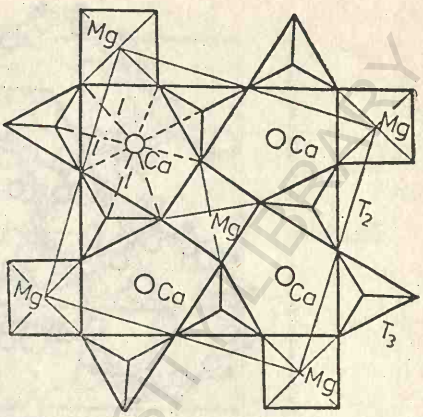


Fig. 241. Proiecția pe (001) a structurii melilitului. Tetraedri de coordinare T_1, T_2 și T_3. Se evidențiază prin linii întrerupte distincte distanțele diferite între calciu și oxigen [12].

În gehlenit—$Ca_2Al_2SiO_7$, tetraedrii T_1, T_2 și T_3 sînt ocupați de Si și Al, cu ordonări care pot fi definite astfel: 1 atom de Al în T_1 și cîte 1 atom de Si și de Al în T_2 și T_3; 1 atom de Si în T_1 și 2 atomi de Al în T_2 și T_3.

Aceste posibilități sînt o consecință a faptului neobișnuit că în structura melilitelor Si, Al și Mg sînt toți în coordinare tetraedrică Astfel în structura gehlenitului grupa Si_2O_7 dispare ca entitate caracteristică. În termenii intermediari între akermanit și gehlenit, stările de ordonare se pot realiza prin substituția Mg prin Al și a Si prin Al în T_2 și T_3.

Ținînd seama și de conținuturile în Na, fer feros și feric, compoziția melilitelor poate fi mai bine redată prin formula $(Ca, Na, K)_2[(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Si)_3O_7]$

Beril — $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Hexagonal, grupul spațial D^2_{6h} — $P\,6mcc$. $Z = 2$; $a_0 = 9{,}188$ Å, $c_0 = 9{,}189$ Å.

Berilul este un ciclosilicat cu inele hexagonale Si_6O_{18}. Formula anionului rezultă din asocierea grupărilor tetraedrice SiO_4 prin 2

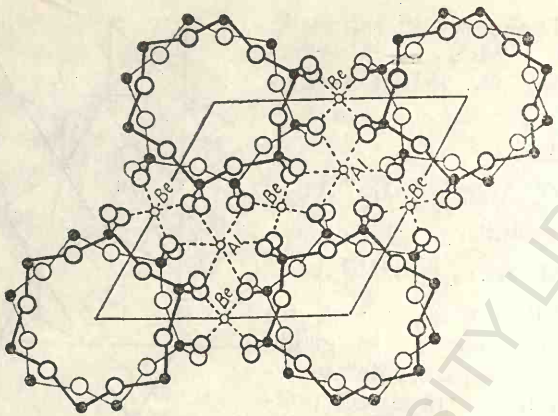


Fig. 242. Struc taeruiblului proiectată pe bază. Ies în evidență anionii inelari și legăturile lor prin cationii Be și Al. Sînt vizibile canalele existente în rețea la nivelul unui plan bazal [12].

colțuri. Ionii de siliciu și ionii de oxigen care fac legătura între aceștia sînt coplanari. În celula elementară centrul inelelor se găsește pe axele senare, atomii de siliciu și atomii de oxigen care fac legătura între grupările tetraedrice sînt situați în planele de simetrie m la cotele 0 și 1/2. Ceilalți atomi de oxigen se găsesc dedesubtul și deasupra planelor m, simetrice față de acestea. Atomii de aluminiu în coordinare octaedrică se proiectează pe diagonala mare a celulei; Atomii de beriliu sînt în aceleași plane de simetrie dar se proiectează pe (0001) în mijlocul laturilor și în centrul celulei plane; ei se găsesc coordinați de 4 atomi de oxigen, tetraedrul respectiv fiind deformat. În fiecare celulă sînt astfel 2 grupări inelare Si_6O_{18}, cîte una în fiecare din cele două plane de simetrie, și 4 atomi de aluminiu, cîte doi în planele 0 și $\frac{1}{2}$ precum și 6 atomi de beriliu, cîte 3 în fiecare plan și anume unul în centru și $4 \times \frac{1}{2} = 2$ pe fețele laterale ale celulei. Ionii de Si ocupă poziții de rang 12 cu simetrie m $\left(\frac{1}{2}\, y0\right)$, cei de Be poziții de rang 6 cu simetrie $2/m$ $\left(\frac{1}{2}\, 00\right)$ iar cei de Al poziții de rang 4 cu simetrie 6 $\left(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}0\right)$. Atomii de Al și Be leagă lateral anionii inelari din planele de simetrie cît și fîșiile anionice suprapuse. Intreaga structură are însă aspectul unui fagure, cu canale în zona centrală a anionilor inelari.

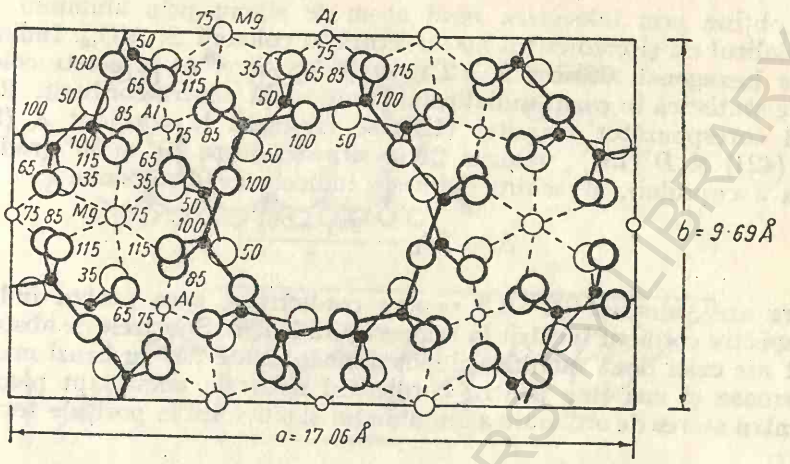


Fig. 243. Structura cordieritului în proiecție pe (001); forma ditrigonală a inelului anionic [12].

Această configurație este responsabilă pentru conținutul berilului în alcalii, $3Be^{2+} \rightleftarrows 3Na^{+} + Al^{3+}$; alcaliile sînt localizate în canalele structurii. Este remarcabil îndeosebi conținutul în litiu și cesiu; valoarea dimensiunii c_0 crește cu mărimea ionului alcalin. Berilele pot fi transparente, verzi palid, albastre (aquamarin), verzi închis (smarald), galben auriu (heliodor), sau roz (morganit). Culoarea verzuie-albăstrie se schimbă în albastră prin încălzire la 400°C. Culoarea albastră este datorită conținutului în Fe^{3+}, cea verde conținutului în Fe^{2+} cea galbenă urmelor de uraniu, cea roz conținutului de litiu.

Cordierit — $Al_3(Mg,Fe)_2$ (Si_5AlO_{18}). Rombic pseudohexagonal, grupul spațial D_{2h}^{20} — *Cccm*. $Z = 4$; $a_0 = 9{,}7$ Å, $b_0 = 17{,}1$ Å, $c_0 = 9{,}4$ Å.

Compusul avînd compoziția indicată este dimorf. Modificația de temperatură ridicată, indialitul, este izostructurală cu berilul. Similitudinea structurilor este sugerată și de compararea compoziției chimice

$$Be_3Al_2Si_6O_{18}$$

$$Al_3(Mg, Fe)_2(Si_5AlO_{18})$$

Aluminiul se găsește în coordinare tetraedrică, în poziții corespunzătoare beriliului și siliciului iar magneziul în coordinare octaedrică în pozițiile corespunzătoare aluminiului. Realizarea neutralității

se obține prin înlocuirea unui atom de siliciu prin aluminiu. Atît indialitul cît și cordieritul au structură în coloane Si_5AlO_{18}. Indialitul este hexagonal, C6*mcc*; $Z = 2$. Distribuția Si și Al în aceste coloane este statistică în cazul indialitului și ordonată pentru cordierit. Reflexul corespunzător planului (123) se triplează la cordierit *A* (511), *B* (421) și *D* (131); valorile 2θ se situează între 29° și 30° (radiația Kα a cuprului). Myashiro definește indicele de distorsiune

$$\Delta = 2\theta_D - \frac{2\theta_A + 2\theta_B}{2}$$

care are valoarea 0,2—0,3 pentru cordierit și zero pentru indialit, respectiv cordierit încălzit la temperatură înaltă. Spectrele de absorbție IR ale celor două modificații sînt asemănătoare dar cu benzi mai numeroase și mai fine pentru cordieritul natural; acest fapt pledează pentru starea de ordonare a aluminiului și siliciului în pozițiile tetraedrice.

3. INOSILICAȚI

Grupările SiO_4 se pot asocia și în lanțuri infinite, avînd comuni cu cele vecine doi atomi de oxigen. Înlănțuirea poate interesa 2—7 tetraedri, formînd unități de configurație caracteristică ale unui lanț infinit. Raportul O : Si este în toate aceste cazuri 3 : 1; formula anionului catenar este $(SiO_3)_n^{2-}$, implicînd două sarcini negative pentru fiecare grupare.

Două lanțuri se pot asocia prin cîte unul din oxigenii disponibili la fiecare două grupuri. În acest caz formula anionului este $(Si_4O_{11})_n^{6-}$. Raportul 0 : Si = 11 : 4, iar lanțul este alcătuit din inele hexagonale cuplate. Silicații caracterizați prin lanțuri infinite sînt denumiți *inosilicați*. Principalele grupe sînt ale piroxenilor și amfipolilor.

Piroxenii sînt caracterizați prin polimerizarea grupărilor SiO_4 sub formă de nați de tetraedri $(SiO_3)_n$. Prin asocierea unei grupări tetredrice cu două grupări învecinate, doi atomi de oxigen sînt blocați, în timp ce ceilalți doi rămîn activi.

Structura cea mai simplă o posedă diopsidul, în care lanțurile anionice sînt legate între ele prin cationi.

Diopsid — $CaMg(SiO_3)_2$. Monoclinic, grupul spațial C_{2h}^6 — — $C\,2/c \cdot Z = 4$; $a_0 = 9{,}71$ Å, $b_0 = 8{,}89$ Å, $c_0 = 5{,}24$ Å; $\beta = 74°10'$.

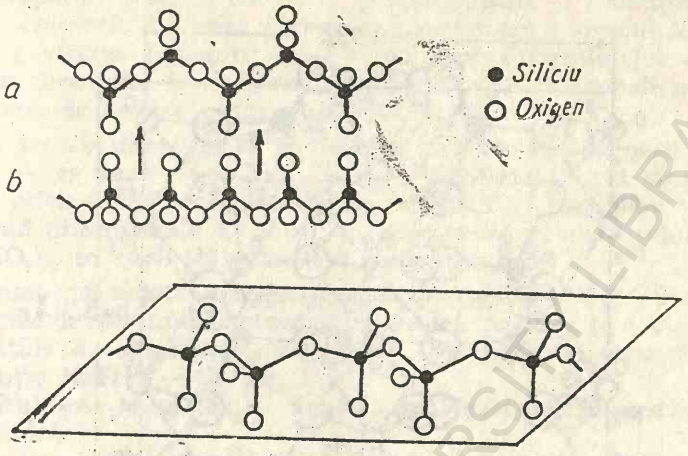


Fig. 244. Structura lanțului $(SiO_3)_n$ în proiecție și perspectivă.

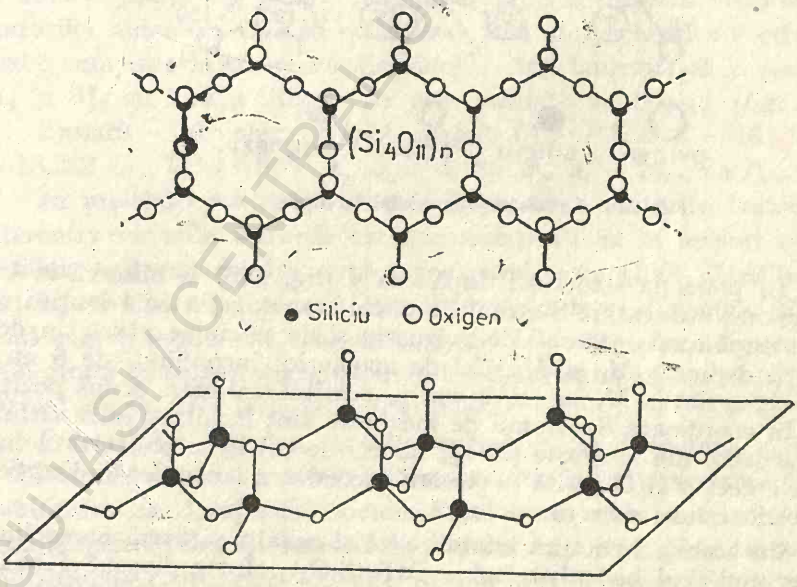


Fig. 245. Structura lanțului $(Si_4O_{11})_n$ în proiecție și perspectivă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

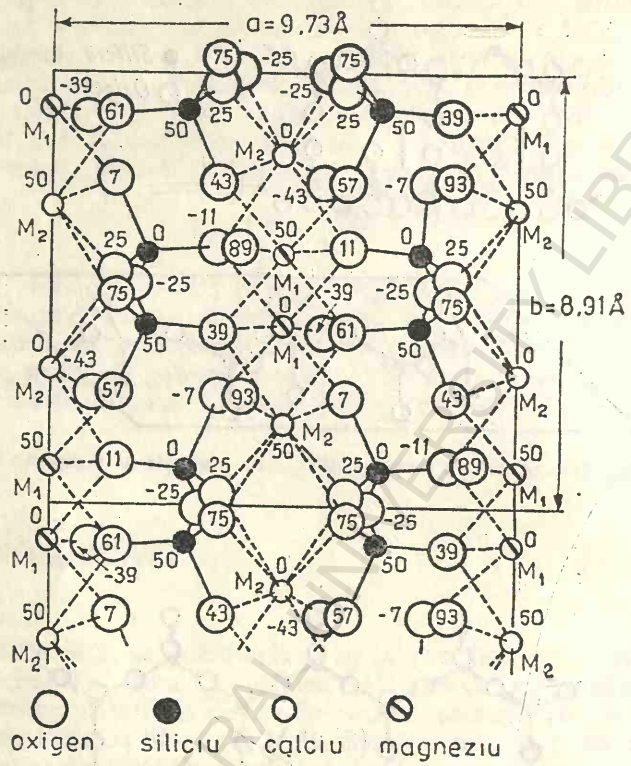


Fig. 246. Structura diopsidului în direcția axei z [12].

În proiecția structurii după axa y (fig. 246) se observă în cadrul celulei elementare 8 atomi de siliciu care aparțin la 4 lanțuri dispuse după axa z. Atomii de magneziu și de calciu se găsesc în două poziții distincte M_1 și M_2. Cei de magneziu, înconjurați de 6 atomi de oxigen sînt în M_1 iar cei de calciu, sensibil mai mari, ocupă pozițiile M_2, în coordinare 8. Atomii de magneziu sînt localizați între vîrfurile tetraedrilor din lanțurile $(SiO_3)_n$ iar cei de calciu se proiectează între bazele acestora. Datorită deplasării succesive a lanțurilor în direcția z, simetria celulei este monoclinică.

Cu aceeași structură cristalizează și ceilalți piroxeni monoclinici, în primul rînd hedenbergitul — $CaFe(SiO_3)_2$. Între diopsid și hedenbergit miscibilitatea este completă, ceea ce înseamnă înlocuirea în

orice proporție a Mg^{2+} cu Fe^{2+}. Johannsenitul — $CaMn(SiO_3)_2$ are aceeași structură. Datorită dimensiunii mai mari a ionului Mn^{2+} față de Fe^{2+}, efectul înlocuirii asupra mărimii dimensiunilor a_0 și b_0 este mai accentuat, în timp ce dimensiunea c_0 care depinde numai de lanțul anionic rămîne practic neafectată.

Cu aceeași diferență de coordinare a cationilor, compușii $NaFe^{3+}(SiO_3)_2$ — egirinul — și $NaAl(SiO_3)_2$ — jadeitul — au structuri similare celei descrise. O modificare sensibilă a muchiilor a_0 și b_0, reflectînd dimensiunile Li și Al, caracterizează celula spodumenului, $LiAl(SiO_3)_2$, în care lanțurile sînt mai apropiate.

Chimismul augitelor reflectă participarea Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} în pozițiile de coordinare octaedrică și cubică, precum și a aluminiului în pozițiile de coordinare tetraedrică. În egirin se constată dubla substituție $NaFe^{3+} \rightarrow Ca(Mg, Fe^{2+})$.

Enstatitul este modificația rombică a $MgSiO_3$, clinoenstatitul cea monoclinică.

Clinoenstatitul, monoclinic, grupul spațial $C_{2h}^5 - P\,2_1/c \cdot a_0 = 9{,}618$ Å, $b_0 = 8{,}825$ Å, $c_0 = 5{,}186$ Å, $\beta = 108°21'$.

Clinoenstatitul are structură similară diopsidului, deosebirea fiind datorită faptului că magneziul se găsește în coordinare octaedrică în ambele poziții M_1 și M_2. Această situație antrenează distorsiunea lanțurilor anionice; cele învecinate nu mai sînt echivalente cristalografic cum erau în structura diopsidului. Atît lanțurile cît și pozițiile M_1 și M_2 au locații diferite de cele întîlnite la diopsid (fig. 247).

Enstatit — Rombic, grupul spațial $C_{2h}^{15} - P\,bca$. $Z = 16$; $a_0 = 18{,}222$ Å, $b_0 = 8{,}805$ Å, $c_0 = 5{,}185$ Å, $a_e = 2a_{clen} \sin P_{clen}$.

În proiecție pe (001) se observă așezarea lanțurilor astfel ca alternativ vîrfurile tetraedrilor componenți să fie în sensuri opuse. Cationii se dispun în fîșii după plane paralele cu (100). Pozițiile M_1 sînt în coordinare octaedrică cu poliedre regulate, distanțele Mg—O fiind practic egale. În schimb pozițiile M_2 mărginite de asemenea de 6 atomi de oxigen arată o puternică deformare, distanțele Mg—O variind de la 2,04 la 2,52 Å (fig. 248).

Protoenstatit Rombic, grupul spațial $P2_1/c$. Structura sa arată o deformare și mai accentuată, temperatura înaltă favorizînd totuși stabilitatea sa. Lanțurile anionice sînt toate echivalente structural și au lungimea celor din rețeaua diopsidului, raportată la un tetraedru. Poliedrul de coordinare M_1 este regulat, cel M_2 puternic deformat

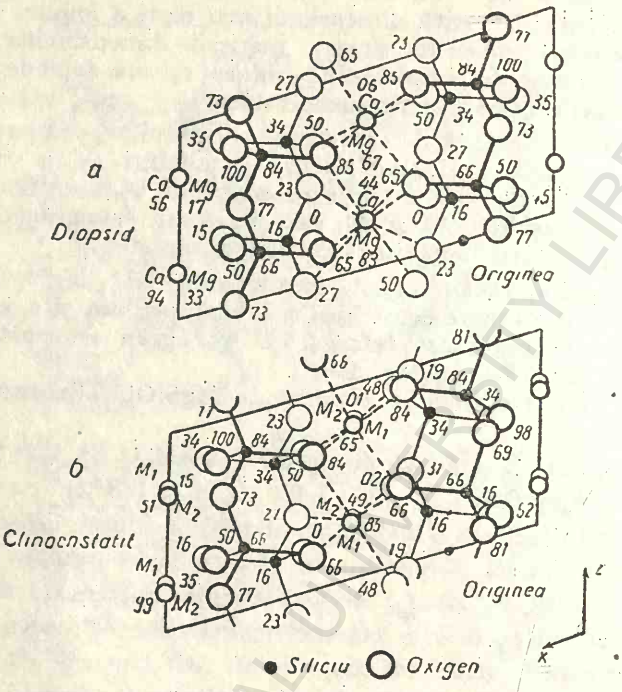


Fig. 247. Structurile diopsidului și clinoenstatitului proiectate pe planul (010) [12].

cu două distanțe Mg—O de 2,5 Å. În fig. 249 se detașează unele diferențe remarcabile între cele trei structuri ale polimorfilor magnezieni privind locația ionilor de magneziu în planele reticulare (010). În protoenstatit aceștia se găsesc în secvența *AAAA*; la enstatit atomii de magneziu sînt distribuiți diferit în planele *A* și *B*, a căror secvență este *AABB*. La clinoenstatit se observă de asemenea două situații distincte pentru *A* și *B* dar secvența este alta *ABAB*.

Participarea fierului în piroxenii rombici dă cristale mixte enstatit—ferosilit, dintre care importante sînt bronzitul 10—30% $FeSiO_3$ și hiperstenul (30—50% $FeSiO_3$). În general fierul preferă pozițiile M_2.

Diferența între cele două poziții se întovărășește cu modificări ale orbitalilor ionilor de fier în compușii feriferi. Coordinarea octa-

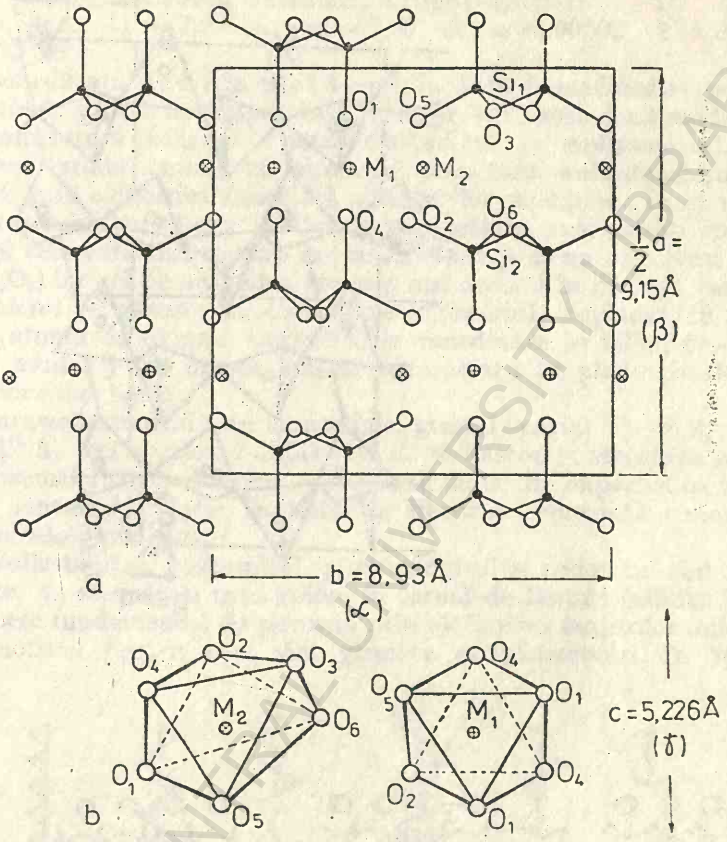


Fig. 248. Structura enstatitului proiectată pe (001); pozițiile M_1 și M_2 ocupate de atomi de magneziu [12].

edrică imperfectă a ionilor din pozițiile M_1 dă naștere la despicarea orbitalilor t_{2g} și e_g. Ridicarea degenerării este mult mai acuzată la ionii din pozițiile M_2 puternic distorsionate. Diferența de energie a orbitalilor devine importantă. Din spectrele de absorbție ale hiperstenului s-au stabilit nivelele energetice corespunzătoare ionilor Fe^{2+} în pozițiile M_1 și M_2 (fig. 248). Este astfel posibil să urmărim prezența și participarea fierului în cele două poziții.

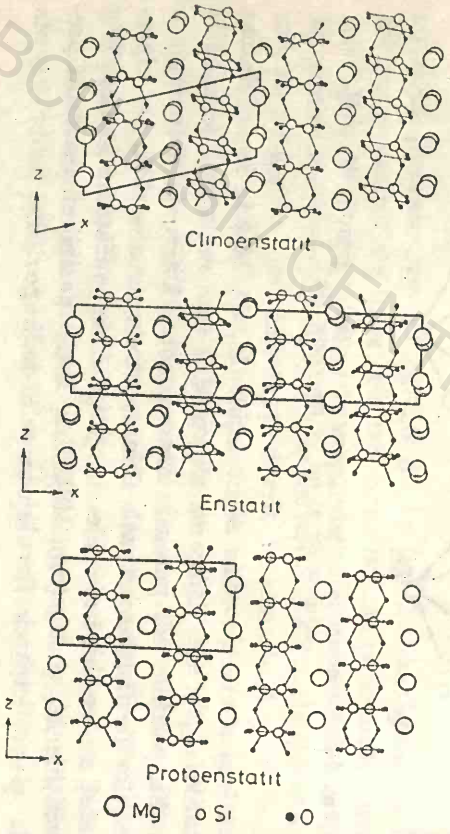


Fig. 249. Proiecția ortopiroxenilor pe (100) [12].

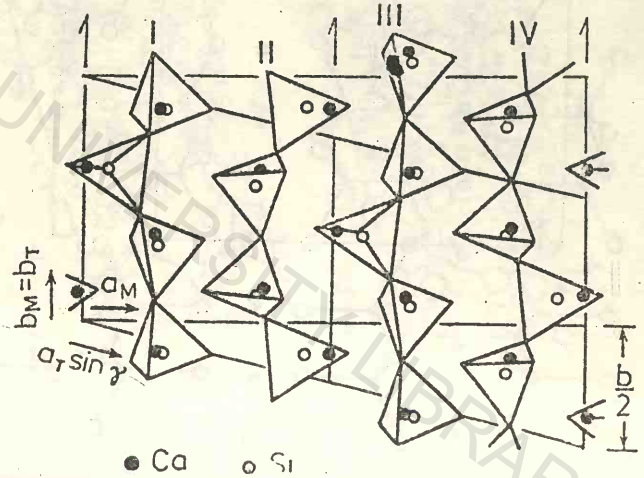


Fig. 250. Configurația lanțurilor (SiO_3) în structura para-wollastonitului a_M și wollastonitului (a_T) [12].

Wollastonit—$CaSiO_3$. Triclinic, grupul spațial $C_i^1 - P\bar{1}$. $Z = 6$; $a_0 = 7{,}54$ Å, $b_0 = 7{,}32$ Å, $c_0 = 7{,}07$ Å; $\alpha = 90°02'$, $\beta = 95°22'$, $\gamma = 103°26'$.

Metasilicatul de calciu este trimorf; în afară de modificația pseudowollastonit, stabilă la temperatură ridicată, se cunosc două modificații de temperatură scăzută: parawollastonitul și wollastonitul.

Deși înrudit chimic cu piroxenii, structura wollastonitului este diferită, prin alcătuirea deosebită a lanțurilor de anioni. În structura wollastonitului lanțul este alcătuit prin repetarea unei unități formate din trei tetraedri, dintre care doi se asociază prin un colț (vezi anionul Si_2O_7) iar cel de al treilea are una din muchii în direcția lanțului.

Calciul se găsește în coordinare octaedrică, coplanar cu patru dintre atomii de oxigen. Octaedrii de coordinare se înlănțuiesc de-a lungul axului *y* iar aceste lanțuri se asociază în plane paralele cu (101) formînd benzi.

Parawollastonitul este monoclinic, grupul spațial $C_2^2 - P\,2_1$; $a_0 = 15{,}12$ Å, deci o valoare dublă față de wollastonit; structura este cu totul asemănătoare, diferența manifestîndu-se în împachetarea diferită a lanțurilor. Unele wollastonite fibroase reprezintă concreșteri ale ambelor modificații.

Wollastonitul, bustamitul, piroxmangitul și rodonitul sînt caracterizate, de asemenea, prin anioni în formă de lanțuri infinite dar se deosebesc fundamental de piroxeni prin alcătuirea lanțurilor anionice; este motivul pentru care sînt grupate ca piroxenoizi. În fig. 251

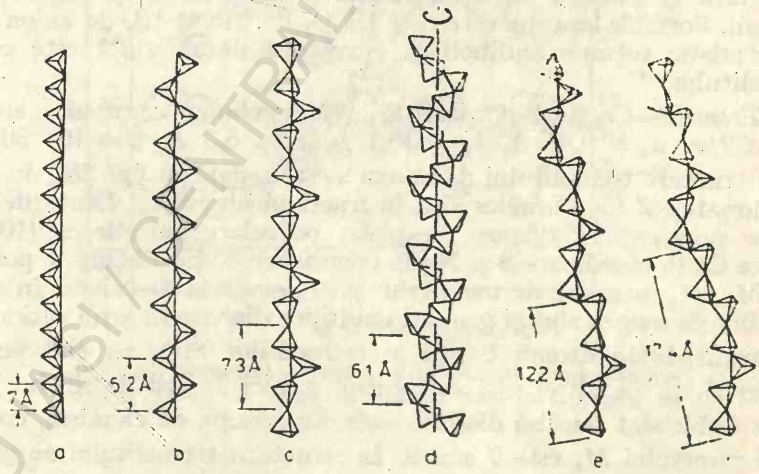


Fig. 251. Lanțuri (SiO_3) formate prin repetarea unei singure unități, a două (diopsid), trei (wollastonit), cinci (rodonit), șapte (piroxmangit) [12].

se arată alcătuirea acestor lanțuri, care rezultă prin repetarea unei unități de bază ce cuprinde 3,5 sau 7 tetraedri.

Bustamitul — $(Ca,Mn)Si_2O_6$ este de asemenea triclinic și înrudit structural cu wollastonitul: $a_0 = 15{,}412$ Å, $b_0 = 7{,}157$ Å, $c_0 = 13{,}824$ Å; $\alpha = 89°20'$, $\beta = 94°51'$, $\gamma = 102°56'$; $Z = 12$.

Lanțurile anionice, avînd la bază un grup de trei tetraedri, sînt dirijate după axa y; parametrul b_0 are practic aceeași valoare ca în structura wollastonitului.

Rodonitul—$(Mn, Fe, Ca)SiO_3$. Triclinic, grupul spațial $P\bar{1}$. Are 10 grupări moleculare în celula elementară: $a_0 = 7{,}66$ Å, $b_0 = 12{,}27$ Å, $c_0 = 6{,}68$ Å; $\alpha = 86°0'$, $\beta = 93°12'$, $\gamma = 111°6'$.

Lanțul anionic, dirijat după axa y, cuprinde ca unitate de bază 5 grupări SiO_4. Lanțurile sînt dispuse în plane paralele cu planele în care sînt localizați cationii.

Înrudirile între spectrele röentgen ale diopsidului și tremolitului, quasi-egalitatea dimensiunilor a_0 și c_0, precum și valoarea dublă a lui b_0 în rețeaua tremolitului, au sugerat că amfibolii prezintă și ei lanțuri anionice dar cu lărgimea dublă, prin polimerizarea lanțurilor simple, ipoteză confirmată de determinarea structurii.

Lanțurile $(SiO_3)_n^{2-}$ se asociază prin oxigeni comuni la doi tetraedri, rezultînd lanțul dublu din figura 245. Pentru 4 atomi de Si revin 11 atomi de oxigen dintre care 4 fac legătura cu tetraedrii învecinați din afara grupării, 3 aparțin acestei grupări iar 6 fac legătura cu cationii. Formula lanțului este deci $(Si_4O_{11})_n^{6-}$. Acest tip de anion este caracteristic tuturor amfibolilor. Structura de referință este cea a tremolitului.

Tremolit—$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH,F)_2$. Monoclinic, grupul spațial C_{2h}^3—$C2/m$, $a_0 = 9{,}85$ Å, $b_0 = 18{,}1$ Å, $c_0 = 5{,}3$ Å, $\beta = 104°50'$.

Structura tremolitului după axa z este redată în fig. 252, în care coordonatele Z ale atomilor sînt în fracțiuni ale lui c_0. Lanțurile sînt legate prin cationi dispuși în plane reticulare paralele cu (100) și anume Ca în coordinare 8 și Mg în coordinare 6. Se disting 4 poziții: M_1, M_2, M_3, ocupate de magneziu, și M_4 ocupată de calciu. În afara atomilor de oxigen sînt și grupări oxidrilice dispuse în jurul cationilor. În lanțul dublu atomii bazali ai tetraedrilor SiO_4 nu sînt perfect coplanari, ca de altfel nici cei apicali și nici atomii de siliciu. Lanțurile duble sînt sensibil distorsionate. În funcție de chimism, coordinația punctului M_4 este 7 sau 8. În structura tremolitului se găsesc și poziții vacante A ocupate în amfibolii cu chimism complex; coordinarea atomilor în aceste poziții este 10.

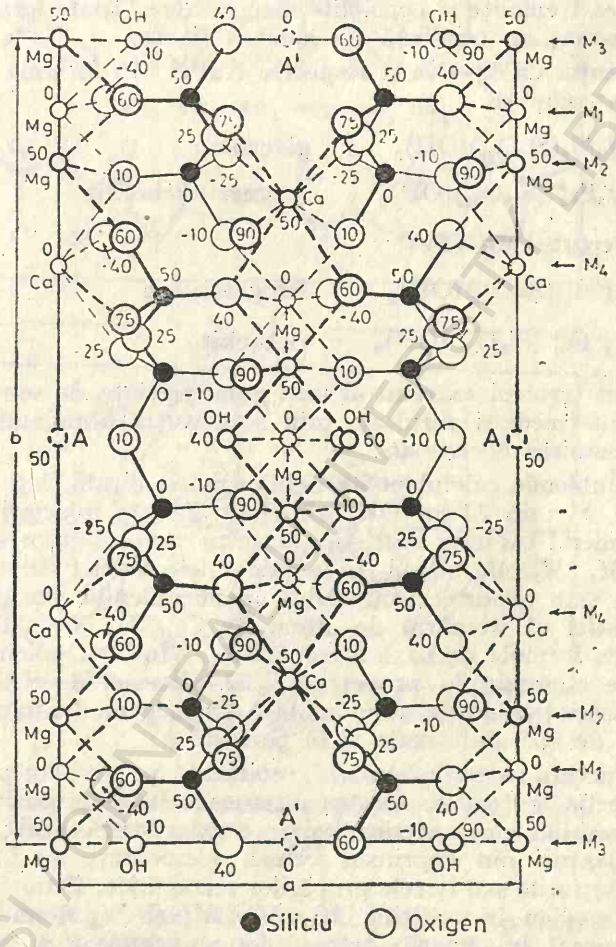


Fig. 252. Structura tremolitului. Proiecție după direcția axei *z*. Atomii de oxigen și oxidrilii care se suprapun au fost ușor deplasați [12].

BCU IAȘI

Amfibolii monoclinici sînt foarte variați. În primul rînd magneziul din tremolit poate fi înlocuit cu Fe^{2+} rezultînd actinotul. Aceste două substanțe formează o serie continuă de cristale mixte. Se cunosc de asemenea tremolite și actinolite manganifere. Toate formează cristale prismatice, cu tendință de habitus fibros.

Substituția CaMg→NaAl respectiv $NaFe^{3+}$ în formula tremolitului duce la compușii

$Na_2Mg_3Al_2(Si_8O_{22})(OH)_2$	glaucofan
$Na_2Mg_3Fe^{3+}_2(Si_8O_{22})(OH)_2$	magnezioriebeckit

iar mai departe $Mg \rightarrow Fe^{2+}$

$Na_2Fe^{2+}_3Al_2(Si_8O_{22})(OH)_2$	feroglaucofan
$Na_2Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2(Si_8O_{22})(OH)_2$	riebeckit

Aceștia sînt termeni extremi ai unei game variate de soluții solide; termenii intermediari rezultați prin substituția aluminiului cu fier poartă denumirea de *crossite*.

În hornblende calciul poate fi înlocuit cu alcalii, Mg prin Fe^{2+}, Fe^{3+} și Al, Si prin Al iar OH prin fluor. Aceste înlocuiri nu manifestă în general caracter statistic, datorită proprietăților diferite ale pozițiilor M_1, M_2, M_3, M_4 și A. În mineralele seriei tremolit-actinolit pozițiile A sînt vacante. Dimpotrivă în hornblendă, pozițiile A sînt ocupate astfel că numărul de atomi de Ca, Na, K poate atinge 3 în raport cu formula de bază a tremolitului. În plus, siliciul poate fi înlocuit de aluminiu în proporția Si_7Al. Excesul de H_2O ar putea fi datorit asociației hidrogenului cu unul din oxigenii lanțului anionic; moleculele de apă sînt fixate și în pozițiile A.

În structura *cummingtonitului*, proiectată pe un plan perpendicular pe direcția lanțurilor, acestea alternează în două poziții, cu vîrfurile tetraedrilor spre interiorul și spre exteriorul celulei; cele două șiruri de lanțuri din cuprinsul celulei elementare au față în față alternativ vîrfurile sau bazele grupărilor tetraedrice. Cationii se găsesc în planul median în pozițiile M_1, M_2, M_3 și M_4. Ionii de oxigen care se situează în vîrfurile tetraedrilor se grupează în octaedri de coordinare aproape perfecți în jurul pozițiilor centrale M_1, M_2 și M_3. Ionul situat în M_4 are poziție marginală, în zona de învecinare a lanțurilor duble anionice iar poliedrul său de coordinare este foarte distorsionat (fig. 253), distanța M_4—O variind între 2,042 și 2,668 Å. Această mare diferență rezultă din faptul că M_4 se mărginește de aceeași parte cu atomi de oxigen ce aparțin la doi atomi de siliciu

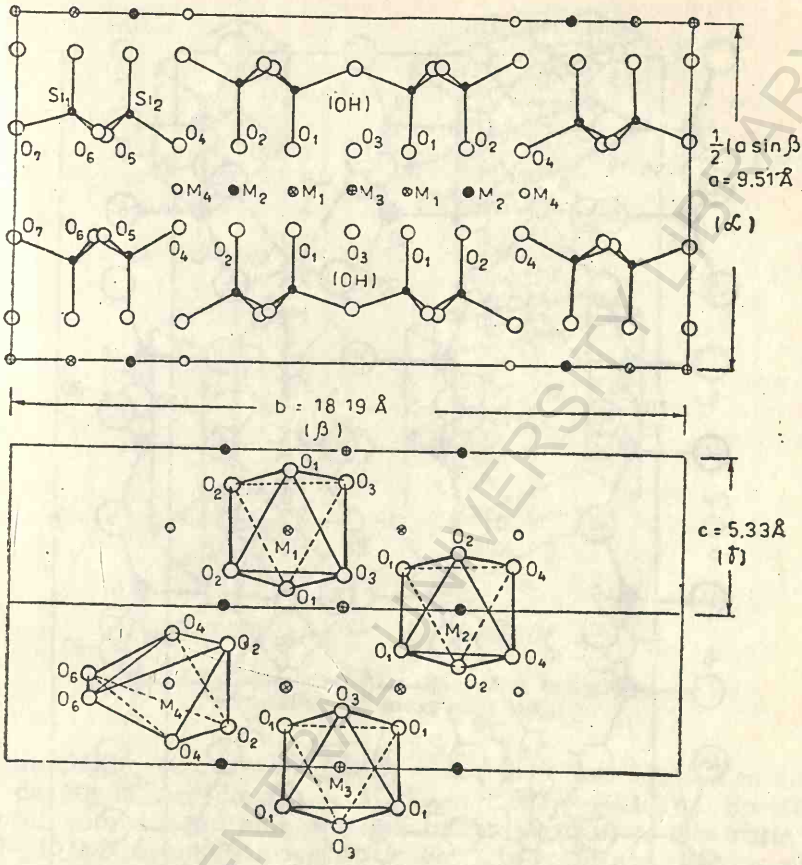


Fig. 253. Schema structurii cummingtonitului; proiecție pe (001), și (100) a pozițiilor M_1, M_2, M_3 și M_4 și a formei poliedrelor de coordinare corespunzătoare acestor poziții [10].

din lanțuri diferite, pe cînd celelalte trei poziții au poliedrul de coordinare constituit din atomi de oxigen asociați de fiecare parte a unui singur atom de siliciu.

Distincției între pozițiile M_1, M_2 și M_3 pe de o parte și M_4 pe altă parte i se datorește tendința de ordonare a ionilor Fe^{2+}. Distorsiunea poliedrului de coordinare are de efect despicarea nivelului de energie al orbitalilor $3d$ și stabilizarea ionului; această ocupă de preferință pozițiile M_4, are o ușoară tendință de îmbogățire în

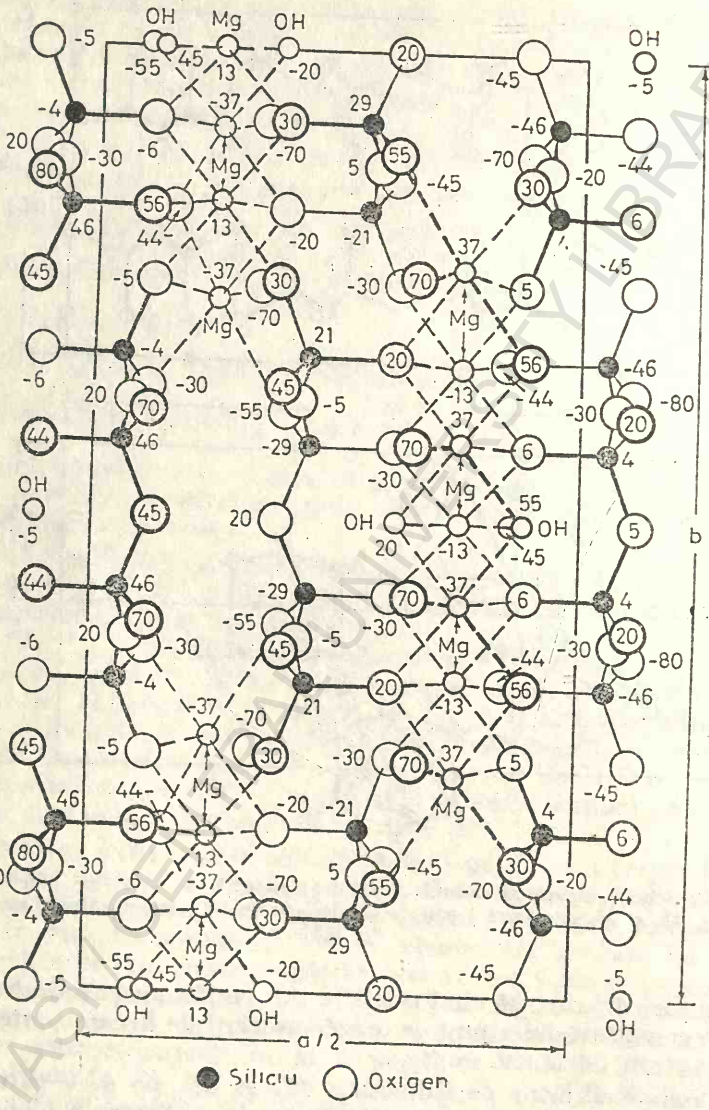


Fig. 254. Structura antofilitului; proiecția pe (001) a jumătății anterioare a celulei. Au fost ușor deplasate simbolurile atomilor care se suprapun [12].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

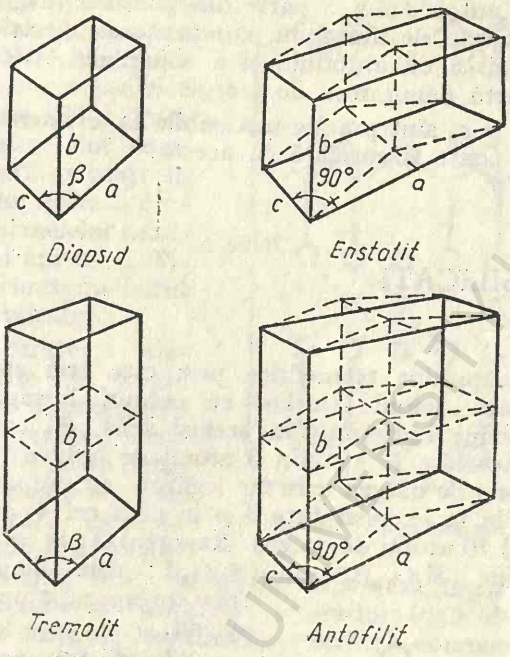


Fig. 255. Corelarea celulelor diopsidului, enstatitului, tremolitului și antofilitului [12].

poziţiile M_2(Fe—O 2,094—2,129 Å) şi este distribuit în egală măsură faţă de Mg în poziţiile M_1 şi M_3(Fe—O 2,077—2,116 Å). Spectrul $\beta \| b$ al cummingtonitului arată o intensă bandă de absorbţie la 9000—10 000 Å, datorită ionilor de Fe^{2+}, în ambianţa puternic distorsionată a poliedrului de coordinare în jurul poziţiei M_4.

Antofilitul — $(Mg,Fe)_7\ Si_8O_{22}(OH)_2$ este izomorf grupului spaţial D_{2h}^{16}—*Pnma* şi posedă constantele $a_0 = 18{,}5$ Å, $b_0 = 17{,}7—18{,}1$ Å, $c_0 = 5{,}27 — 5{,}32$ Å. Datorită dimensiunii reduse a fierului şi magneziului care ocupă şi poziţiile de coordinare 8, dispoziţia relativă a anionilor se modifică în aşa măsură încît simetria acestor minerale este rombică iar celula conţine 4 grupări $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$. În fig. 254 se evidenţiază, văzut de-a lungul axei *c*, lanţul dublu de anioni, precum şi poziţiile alternante ale grupărilor tetraedrice cu apexul într-un sens sau altul ; cele două lanţuri manifestă de asemenea mici diferenţe geometrice. Cationii se găsesc în fîşii, rămînînd libere spaţiile mari între bazele tetraedrilor din lanţurile în opoziţie.

În rețeaua antofilitului o parte din pozițiile magneziului și fierului pot fi ocupate de aluminiu, compensarea electrică fiind realizată prin înlocuirea cu aluminiu și a siliciului. Astfel de antofilite aluminoase poartă denumirea de *gedrite*.

Valorile a_0 și c_0 sînt practic insensibile la creșterea conținutului de fier, dar b_0 poate fi corelată cu acesta.

4. FILOSILICAȚI

Legarea grupurilor tetraedrice prin cîte trei atomi de oxigen coplanari creează anioni lamelari cu ochiuri hexagonale. Ionii de oxigen apicali sînt îndreptați în același sens. Să considerăm două grupe Si_2O_8; acestora le aparțin 3 atomi de oxigen care fac legătura între ele, 6 atomi de oxigen care fac legătura cu grupările învecinate, din care le revin în exclusivitate 3 și în plus cei 4 atomi de oxigen apicali, în total 10 atomi de oxigen. Raportul O : Si = 10 : 4. Formula anionului devine $(Si_4O_{10})^{4-}$ sau $(Si_2O_5)^{2-}_n$; cele două sarcini electrice corespund atomilor de oxigen apicali.

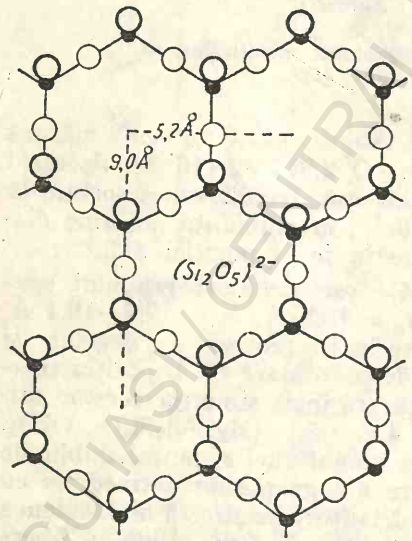


Fig. 256. Structura anionilor foliari.

Silicații care posedă anioni lamelari de acest tip sînt *filosilicați*. În parte, ionii de siliciu în coordinare tetraedrică pot fi înlocuiți cu ioni trivalenți de aluminiu, rezultînd multiple posibilități de restabilire a neutralității cristalului.

Pirofilit — $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$. Monoclinic, grupul spațial C^6_{2h} — $C\,2/c$. $Z = 2$; $a_0 = 5{,}16$ Å, $b_0 = 8{,}90$ Å, $c_0 = 19{,}64$ Å; $\beta = 99°55'$.

Structura pirofilitului este stratificată, avînd o fîșie de ioni de aluminiu coordinați octaedric între două foi alcătuite din anioni lamelari $(Si_2O_5)^{2-}_n$. Vîrfurile tetraedrilor sînt îndreptate spre fîșia atomilor de aluminiu, înconjurați

astfel de oxigenii apicali; fîşia are caracter dioctaedric întrucît o treime din poziţiile de coordinare octaedrică sînt vacante (fig. 257). Poliedrii de coordinare sînt completaţi cu oxidrili situaţi în planul oxigenilor apicali, proiectaţi în centrul inelelor hexagonale ale foliei anionice. Pirofilitul este corespondentul dioctaedric al talcului.

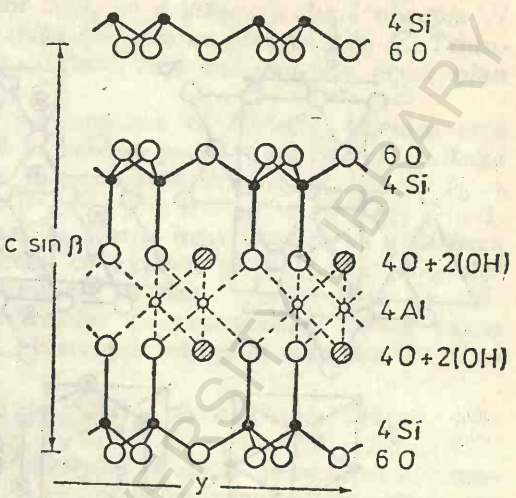


Fig. 257. Structura pirofilitului [12].

Secvenţa stratelor elementare descrise se poate desfăşura prin suprapunere simplă sau cu rotaţie, ceea ce antrenează politipismul pirofilitului. Cel mai răspîndit polimorf este $2M_1$, datorită distorsiunii acuzate a poliedrelor de coordinare prin vacanţele existente. Lipsa de reflexe în imaginile de difracţie se corelează cu gradul înalt de dezordine a structurii. Slabe forţe de legătură între stratele componente uşurează deplasarea din poziţiile ideale. Stratele elementare de pirofilit sînt uneori concrescute cu strate similare de montmorillonit sau alte minerale lamelare.

Talc—$Mg_3(Si_8O_{20})(OH)_4$. Monoclinic, grupul spaţial C_{2h}^5—$C\,2/c$. $Z = 2$; $a_0 = 5{,}28$ Å, $b_0 = 9:15$ Å, $c_0 = 18{,}9$ Å; $\beta = 100°15'$.

Structura talcului poate fi divizată în patru plane: ioni de magneziu, oxigeni apicali şi oxidrili, atomi de siliciu şi oxigeni bazali ai tetraedrului de coordinare (fig. 258). Ionii de magneziu alcătuiesc o reţea hexagonală centrată (fig. 259) cu latura hexagonului de 2,05 Å. În planul oxigenilor apicali configuraţia are de asemenea aspectul hexagonal centrat şi este congruentă reţelei ionilor de magneziu. Oxigenii apicali alcătuiesc o reţea G (reţeaua grafitului), centrată de grupările oxidrilice; aceste din urmă formează de asemenea o reţea hexagonală centrată cu latura de 5,29 Å, cu atomii de oxigen în poziţiile $x = y = \frac{1}{6}$ (fig. 257). Se observă că oxidrilii centrează triunghiurile echilaterale ale reţelei ionilor de magneziu. Şi atomii de siliciu alcătuiesc o reţea G, suprapusă exact peste cea a oxigenilor apicali.

BCU IAȘI - CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

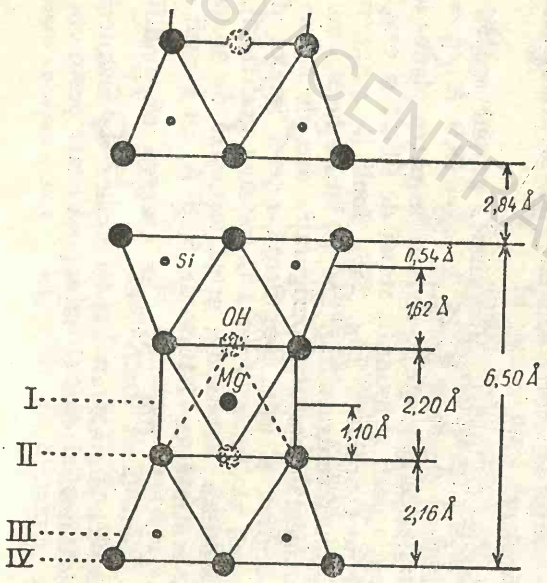


Fig. 258. Structura schematică a talcului în proiecția pe planul perpendicular pe axa *x*.

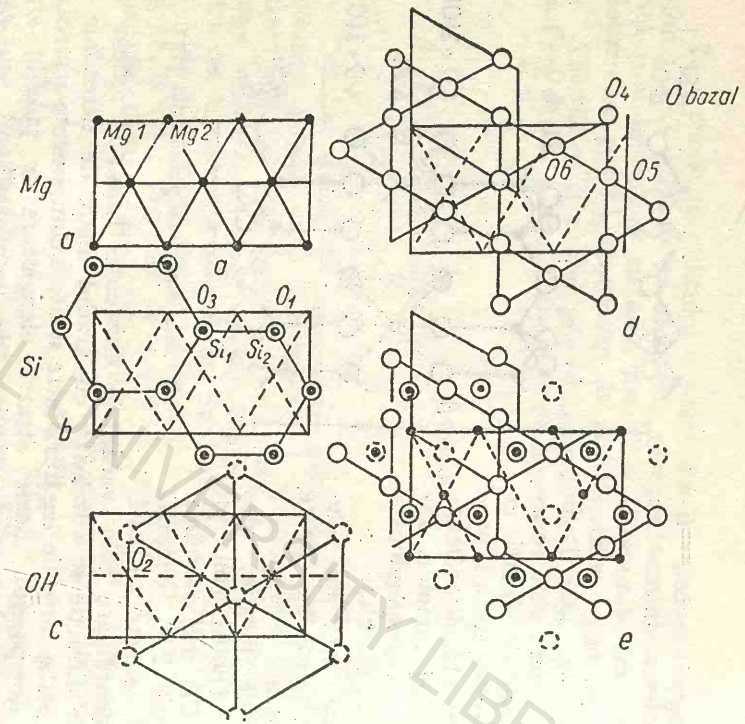


Fig. 259. Structura talcului. Configurația atomilor în plane paralele cu (001):

a — planul median cu atomii de magneziu (rețea hexagonală centrată); *b* — planul oxigenilor apicali și al atomilor de siliciu (rețea *G*); *c* — pozițiile oxidrililor; *d* — planul oxigenilor bazali (rețea hexagon-triunghi); *e* — ansamblul structurii.

Ionii bazali ai tetraedrilor SiO_4 se desfășoară după o rețea N (rețea triunghi—hexagon), cu distanța între oxigeni de 2,65 Å. Triunghiurile corespund bazei tetraedrilor. Toți oxigenii din acest plan formează punți între tetraedri.

Prin rafinarea structurii s-a precizat că simetria talcului este triclinică iar celula menționată la început pseudomonoclinică cu baza centrată. Celula triclinică este caracterizată prin $a_0 = 5{,}29$ Å, $b_0 = 9{,}17$ Å, $c_0 = 9{,}46$ Å, $\alpha = 90°46'$, $\beta = 98°$, $\gamma = 90°9'$ și $Z = 1$.

Fiecare pachet este saturat; legăturile între pachete se realizează prin forțe Van der Waals, ceea ce explică perfecțiunea clivajului bazal. Distanțele Mg—O, determinate cu mare precizie, pun în evidență absența distorsiunii poliedrilor de coordonare; aceste valori variază între 2,054 și 2,080 Å, diferențele atingînd abia două sutimi de angstrőm.

Clorit—$(Mg,Al,Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$. Monoclinic, grupul spațial C_3^2—$C2$. $Z = 1$; $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2$ Å, $c_0 = 14{,}2$ Å; $\beta = 97°$.

În linii generale structura cloritului poate fi descrisă ca alternarea pachetelor de talc și de brucit. Prin suprapunerea acestora rezultă grosimea stratului elementar de clorit $c_0 \sin \beta$. Valoarea lui β de 93° este datorită deplasării cu $a/3$ de la o celulă la alta (fig. 260). Cu grosime triplă celula este ortohexagonală: $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2 \simeq \sqrt{3}a_0$, $\beta = 90°$, $c_0 \sin \beta = 3 \times 14{,}3$ Å.

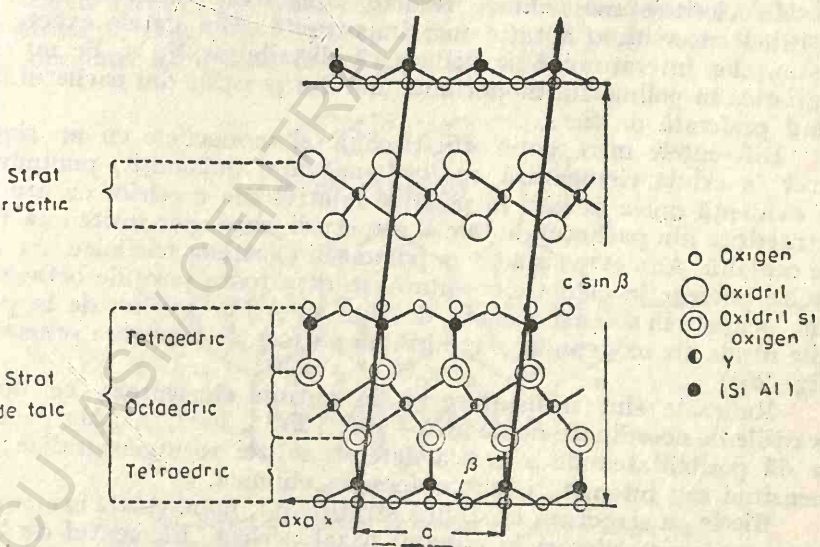


Fig. 260. Structura cloritului proiectată pe (010) [12].

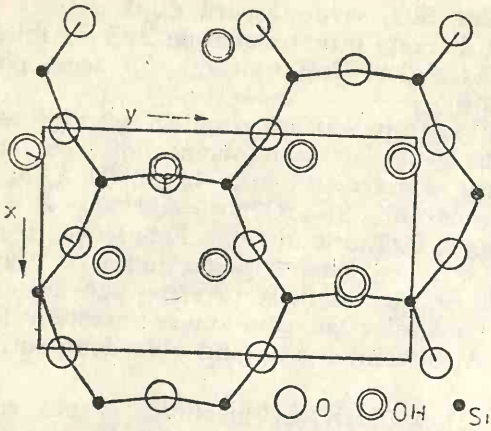


Fig. 261. Clorit. Rețeaua Si—O și oxidrilii stratului brucitic proiectată pe planul (001) cu deviația atomilor față de pozițiile ideale [12].

În afara acestei succesiuni, au mai fost identificați și alți polimorfi. Aceștia sînt caracterizați prin deplasarea termenilor secvenței în planul bazal, fie în direcția axei x fie într-o direcție rotită cu 120° față de aceasta. Grosimea poate fi dublă sau triplă, cu $c_0 = 28{,}6$ Å și respectiv 42,8 Å. Au fost puse în evidență și structuri dezordonate care se recunosc după anumite reflexe difuze sau alungite. Pachetele cloritice pot fi componente ale unor structuri interstratificate, de exemplu clorit-montmorillonit. Numai cloritele cu un singur pachet în celula elementară prezintă simetrie monoclinică; celelalte sînt triclinice.

În cloritele monoclinice ferifere, ajustarea pachetelor de talc și brucit necesită o rotație mai importantă. Din datele exacte ale distanțelor interatomice se deduce că distribuția Mg și Fe nu este statistică în polimorful monoclinic, una din pozițiile din pachetul talc fiind preferată de fier.

Diferențele între polimorfii triclinic și monoclinic cu un singur strat în celula elementară au fost analizate amănunțit, punîndu-se în evidență unele devieri în pozițiile relative ale nivelelor cu grupări tetraedrice din pachetul de talc al structurii, care apar rotite una față de cealaltă. Alta este situația în polimorfii cloritelor triclinice, cu mai multe pachete în celula elementară, în care toate pozițiile octaedrice sînt ocupate în aceeași măsură de Mg, Al și Fe. Devieri de la pozițiile ideale ale oxigenului și oxidrilului au fost de asemenea semnalate (fig. 261).

Reflexele sînt influențate și de natura elementelor ce ocupă pozițiile de coordinare octaedrică—Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mg — ceea ce dă posibilitatea de a corela datele analizei roentgenografice: dimensiuni sau intensități, cu compoziția chimică.

Micele au structură cristalină stratificată, manifestată în aspectul lamelar al cristalelor și în clivajul bazal perfect. Elementul de bază al structurii îl formează pachetele de tetraedri $(Si, Al)O_4$ în con-

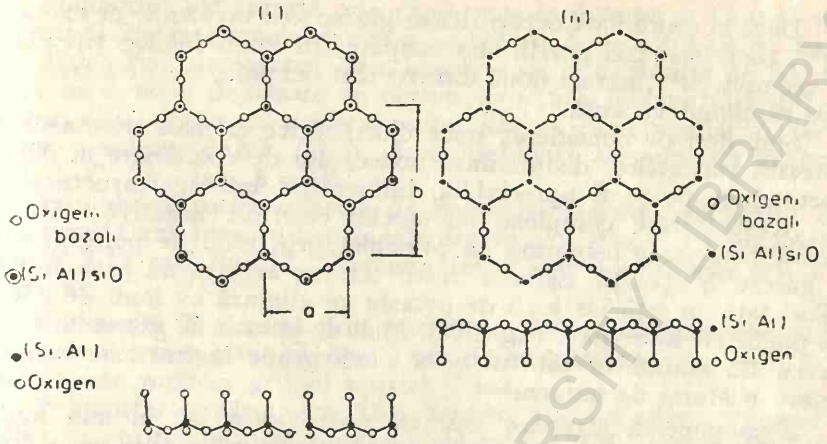


Fig. 262. Mice. Anionii lamelari cu oxigenii apicali faţă în faţă.

figuraţie hexagonală. Două astfel de pachete cu vîrfurile opuse asigură parţial, prin 4 atomi de oxigen apicali, coordinarea octaedrică a ionilor din zona intermediară (fig. 262). Ceilalţi doi atomi de oxigen aparţin grupărilor oxidrilice care se găsesc în acelaşi plan cu atomii de oxigen apicali, localizaţi în centrul inelelor hexagonale alcătuite din atomi de oxigen. În aceste condiţii cele două pachete se suprapun, dar decalate unul faţă de celălalt fig. 263).

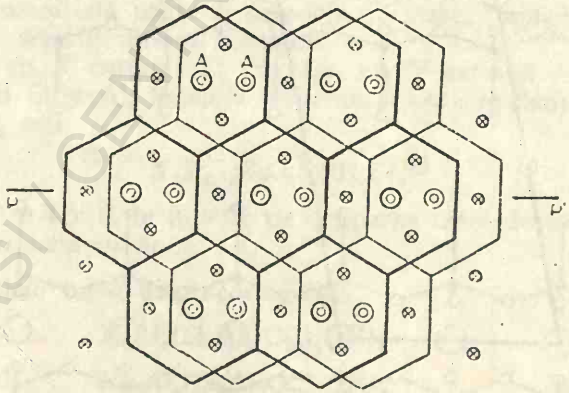


Fig. 263. Structura micelor proiectată pe planul bazal, punînd în evidenţă deplasarea relativă a anionilor cu pierderea simetriei senare [12].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă în coordinare octaedrică se găsesc ioni bivalenți, de exemplu Mg^{2+}, toate cele trei poziții sînt ocupate; în cazul ionilor trivalenți, de exemplu Al^{3+}, numai două din trei sînt ocupate, cea de a treia poziție rămînînd vacantă.

Sînt deci de considerat mice dioctaedrice și mice trioctaedrice. Datorită vacanțelor, distorsiunea poliedrului de coordinare în micele dioctaedrice poate fi apreciabilă, influențînd întreaga structură.

Aceste strate complexe au sarcini electrice negative; electroneutralitatea este asigurată în principal prin ionii de potasiu, care se găsesc în poziții definite între strate; acestea au baza tetraedrilor față în față iar ionii de potasiu se aliniază cu ionii de siliciu din pachetele învecinate (fig. 264). Ionii de potasiu se găsesc în coordinare 12, anume în centrul celor două grupe inelare care cuprind fiecare 6 atomi de oxigen.

Suprapunerea stratelor descrise poate avea loc în mai multe moduri; sînt de considerat o serie de 6 polimorfi ai micelor cu aceeași alcătuire a stratului de bază. Simetria și parametrii reticulari sînt deosebiți. Configurația rezultată poate fi descrisă în fiecare caz prin vectorul care arată deplasarea ionilor K în pachetele succesive. Repetarea regulată a acestor deplasări conduce la structuri distincte.

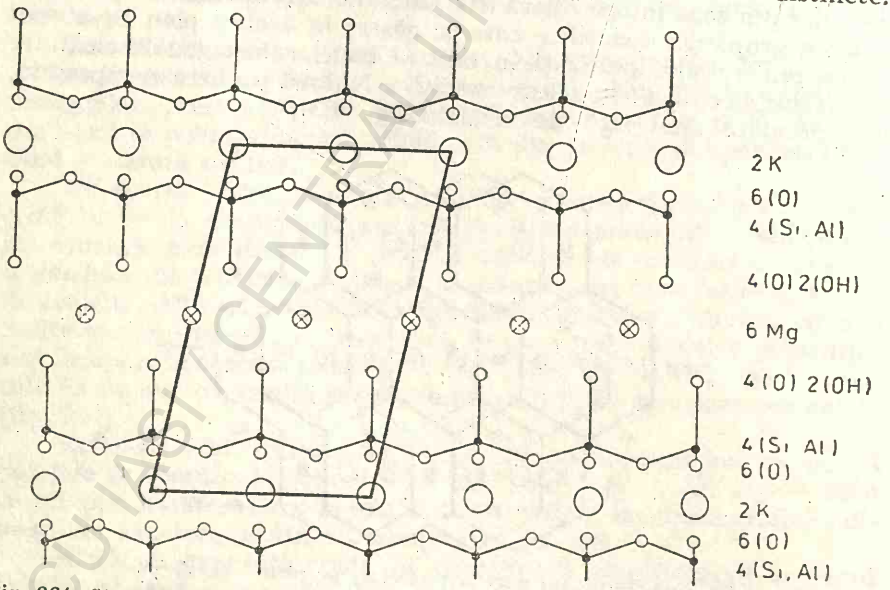


Fig. 264. Structura micelor. Succesiunea planelor de atomi. Atomi de potasiu între planele atomilor de oxigen apicali. Atomi de magneziu în coordinare octaedrică.

Polimorful $1M$ rezultă prin deplasarea în direcția x. Grupul spațial este $C\ 2/m$ iar parametrii sînt $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2$ Å, $c_0 = 10$ Å; $\beta = 100°$. Prin deplasarea de-a lungul axei x și rotație de 60° urmată de o nouă deplasare se obține structura polimorfului $2M_1$ în care a_0 și b_0 păstrează aceleași valori dar au direcții diferite, iar c_0 atinge o valoare dublă, 20 Å. Acest polimorf are simetria grupului spațial $C\ 2/c$, iar $\beta = 95°$.

Prin dublă rotire urmată de deplasare rezultă polimorful $3T$, care posedă axe ternare helicoidale drepte sau stîngi; grupul spațial este $P\ 3_112$ sau $P\ 3_212$. Grosimea întregului pachet este triplă $\approx$ $\approx$ 30 Å.

Polimorful 20 rezultă prin rotație de 180°; grosimea este dublă deoarece al treilea strat ajunge în poziția congruentă cu primul. Polimorful este rombic, grupul spațial $Ccm2_1$.

Polimorful următor este $2M_2$ deoarece rotația aduce pachetul al doilea în poziția pe care o are în polimorful $2M_1$, sensul deplasării fiind însă opus. Are simetria aceluiași grup spațial $C\ 2/c$. Polimorfii $1M$, $2M_1$ $3T$ și $2M_2$ sînt răspîndiți. Au fost sesizați și polimorfi cu grosime mult mai mare.

În afara acestor secvențe regulate se observă și succesiuni dezordonate. Aceste variate situații se datoresc modului de creștere a cristalelor. Prin maclare secundară pe fețele bazale este posibilă creșterea în stare de dezordine, deoarece poziția fiecărui pachet peste altul poate lua oricare din orientările descrise.

În condițiile de creștere în spirală, grosimea unui strat complex este asigurată în întregul cristal. Totuși, numai în cazuri excepționale grosimea inițială poate fi deosebit de mare, implicînd creșterea în spirală a acestui nucleu complex.

Notînd cu X cationii K, Na, Ca, cu Y cationii Al, Mg, Fe și cu Z cationii Si și Al, formula structurală care evidențiază anionul lamelar z_2O_5 este

$$X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$$

Y variază între 4 și 6, în funcție de ocuparea celei de a treia poziții de coordinare octaedrică.

Principalele mice dioctaedrice sînt

Muscovit . $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20})(OH)_4$

Paragonit $Na_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$

Glauconit $(K, Na)_{1,2-2,6}(Fe, Mg, Al)_4(Si_{7-7,6}Al_{1-0,4}O_{20})(OH_2)_4nH_2O$

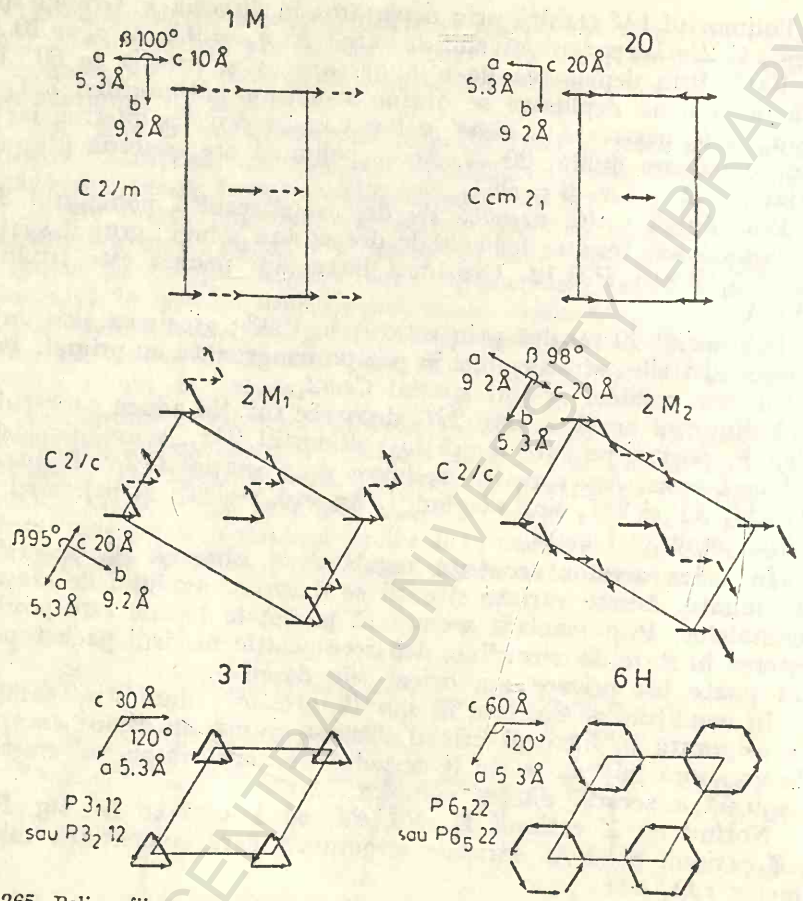


Fig. 265. Polimorfii muscovitului $1M$, $2M_1$, $3T$, $2O$, $2M_2$ şi $6O$. Săgeţile reprezintă deplasările straturilor în cuprinsul celulei (linii pline) şi în celula următoare suprapusă (linie întreruptă) [12].

Datorită distorsiunii mari a poliedrului de coordinare octaedrică în structura muscovitului ca urmare a vacanţelor la nivelul atomilor de Al, muscovitul se întîlneşte preponderent ca polimorf $2M_1$. Principalele mice trioctaedrice sînt

Flogopit	
Biotit	$K_2(Mg, Fe^{2+})_6(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$
Zinnwaldit	$K_2(Li, Fe^{2+}, Al)_6(Si_{6,5}Al_{1,5}O_{20})(OH, F)_4$
Lepidolit	$K_2(Li, Al)_6(Si_{6,5}Al_{1,5}O_{20})(OH, F)_4$

Primele trei adoptă în mod obișnuit structura $1M$ și în măsură mai redusă $2M_1$ și $3T$; lepidolitul $1M$ sau $2M_2$, mai rar $3T$.

Parametrii celulei sînt influențați îndeosebi de natura ionilor, care se găsesc în coordinația lor tetraedrică sau octaedrică, stabilindu-se de exemplu valoarea lui b_0 în funcție de valoarea corespunzătoare a muscovitului, corectată cu importanța înlocuirilor ce au loc.

Muscovitul—$2M_1$ are simetria grupului spațial $C\ 2/c$. $Z = 2$; $a_0 = 5{,}19$ Å, $b_0 = 9{,}04$ Å, $c_0 = 20{,}08$ Å; $\beta = 95°30'$.

Un strat complet arată următoarea dispoziție a atomilor în succesiunea planelor bazale, cu numărul corespunzător unei celule elementare

2K, 6O, 4(Si, Al), 4O, 2OH, 4Al, 4O, 2OH, 4SiAl, 6O

Prin determinări de detaliu, s-a dovedit că pozițiile de coordinare tetraedrică a atomilor diferă de valorile ideale, ceea ce a fost interpretat ca o diferențiere a atomilor de siliciu și aluminiu în diferitele plane (Si, Al); atomii de Si sînt mai apropiați cu 0,12 Å de planele atomilor de aluminiu în coordinare octaedrică.

Atomii de potasiu se găsesc în coordinare 12. Polimorful $2M_1$ este caracterizat prin suprapunerea regulată a stratelor. Distorsiunea accentuată a poliedrelor octaedrice este dedusă din prezența reflexelor intense l, cu l impar, care sînt stinse în condițiile structurii, avînd configurație ideală; și valoarea lui β este sensibil mai mare decît 94°55', valoare calculată pentru configurația octaedrică nedistorsionată.

Paragonitul este asemănător, cu parametrii $a_0 = 5{,}13$ Å, $b_0 = 8{,}89$ Å, $c_0 = 19{,}06$ Å, $\beta = 95°$ pentru un cristal cu 6,28% Na_2O și 2,17% K_2O.

Flogopitul arată o imagine de difracție diferită de a micelor dioctaedrice; polimorful $2M_1$ arată o imagine caracteristică, dar polimorfii $1M$ și $3T$ nu pot fi deosebiți pe această cale.

Flogopitul, mică trioctaedrică, se întîlnește îndeosebi sub forma polimorfului $1M$, mai rar $2M$, sau $3T$. Datele structurale pentru $1M$: grupul spațial Cm, $Z = 2$; $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2$ Å, $c_0 = 10{,}1$ Å; $\beta = 100°$.

Biotitele au chimism complex și adoptă aceiași polimorfi ca flogopitul; datele structurale sînt:

$1M$	$c_0 = 10{,}2$ Å	$\beta = 100°$	$C\ m$
$2M$	$c_0 = 20{,}2$ Å	$\beta = 95°$	$C\ 2/c$
$3T$	$c_0 = 30{,}0$ Å		$T\ 3_112$, $T\ 3_212$

Asociații de polimorfi sau structuri dezordonate sînt răspîndite.

Lepidolitul adoptă simetria polimorfilor $1M$, $2M_2$ și $3T$, diferență caracteristică față de muscovit (preponderent $2M_1$). Datorită ocupării unei părți din pozițiile vacante în muscovit prin ioni de litiu, distorsiunea configurației octaedrice se atenuează, ceea ce se manifestă prin valoarea lui $\beta = 100°$, apropiată de valoarea corespunzătoare unui octaedru perfect; pentru muscovit $\beta = 101°30'$.

În fiecare pachet octaedric sînt două poziții distincte A și B ale atomilor bi- sau trivalenți. Secvențele $1M$—$6H$ pot fi definite prin rotații de 0°, 120°, 240° 60° 180° și deplasare după cele trei direcții x_1, x_2 și x_3.

Simbol	deplasare	rotație	secvență
$1M$	x_1	0°	AAA
$2M_1$	x_1, x_2	120°	AAA
$3T$	x_1, x_2, x_3	120°, 240°, 360°	AAA
$2M_2$	x_1, x_2	60°	$ABAB$
$2O$	x_1	180°	$ABAB$
$6H$	x_1, x_2, x_3	60°, 120°, 240°	$ABAB$

Primii trei polimorfi cu secvența AAA sînt cei mai răspîndiți polimorful $6H$ nu a fost identificat.

În majoritatea micelor, inelele hexagonale sînt distorsionate în configurații ditrigonale (fig. 266). Ionii de potasiu nu se mai găsesc în coordinația 12 ci 6. În secvențele AAA oxigenii mai apropiați de potasiu formează un octaedru, pe cînd în secvențele $ABAB$ formează o prismă ternară.

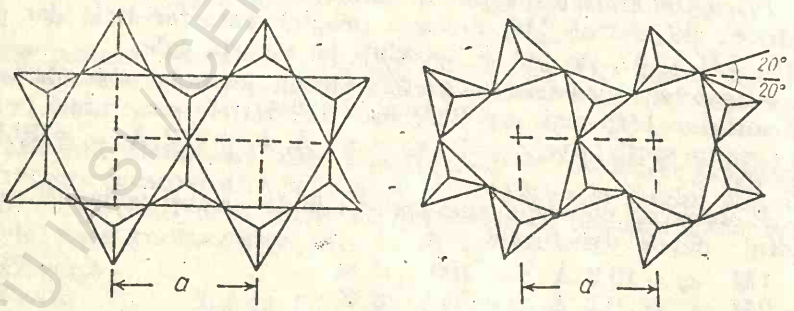


Fig. 266. Distorsiunea rețelei micelor în configurația ditrigonală datorită îndeosebi vacanțelor în pozițiile de coordinare octaedrică.

Serpentinit—$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Monoclinic, grupul spaţial C_s^3—*Cm*. $Z = 2$; $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2$ Å, $c_0 = 7{,}3$ Å; $\beta = 93°$ sau $90°$.

Structura de bază este lamelară, caracterizată prin îmbinarea unui pachet de grupări tetraedrice şi a unui pachet brucitic. Prima fişie are configuraţia pseudohexagonală, cu atomii de oxigen apicali în acelaşi sens; în fişia brucitică—$3Mg(OH)_2$, doi din trei oxidrili sînt înlocuiţi cu oxigenii apicali ai fişiei învecinate. Astfel ionii de magneziu sînt înconjuraţi de 4 atomi de oxigen şi de 2 oxidrili.

În fig. 267 este vizibilă aşezarea tetraedrilor SiO_4, poziţia oxigenilor apicali şi a oxidrililor. Figura 267 *c* este completată cu cei-lalţi oxidrili în partea superioară a stratului brucitic care fac faţă atomilor de oxigen din baza tetraedrilor din stratul serpentinic ur-

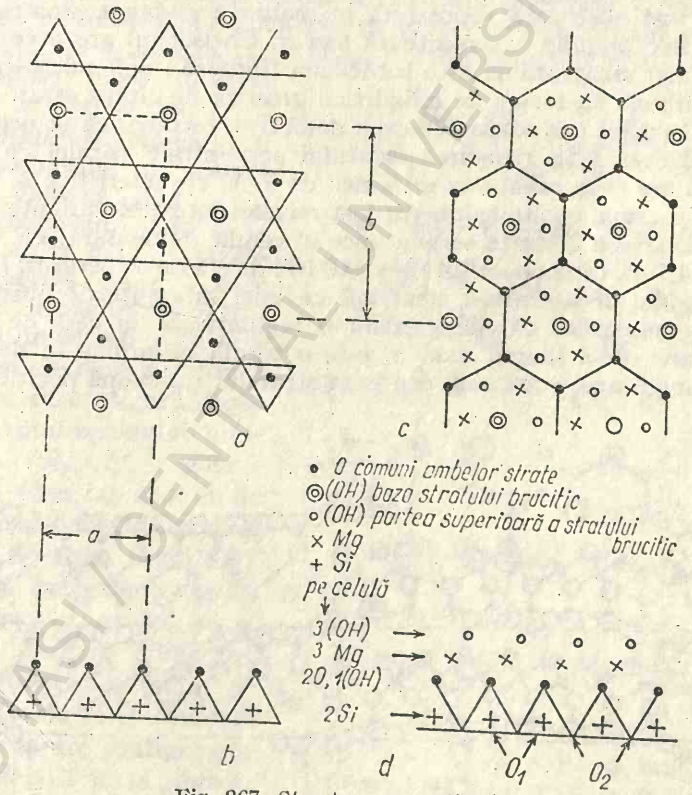


Fig. 267. Structura serpentinei:

a — inele de tetraedri SiO_4 proiectate pe bază; *b* — idem pe direcţia axei *y*; *c* — componentele trioctaedrice în plan; *d* — în direcţia axei *y*

mător; în aceeași figură se observă pozițiile O și OH coordinați d ionii de magneziu. Însă cele două fîșii — tridimitică și brucitică - prezintă diferențe sensibile raportate la rețeaua pseudohexagonal și anume 5 respectiv 5,4 Å pentru a_0 și 8,7 respectiv 9,3 Å pentr b_0. Aceste deosebiri pot fi atenuate îndeosebi prin distorsiunea rețe lelor octaedrice și tetraedrice dar mai ales prin curbarea stratulu serpentinitic descris mai sus; grosimea acestuia este de 7,3 Å.

Antigoritul arată, de regulă, aspect lamelar iar parametrul a al celulei elementare este variabil, de regulă în jur de 40 Å, depășind chiar 100 Å; acesta se dovedește a fi multiplu al distanței $a_0 = 5{,}3$ Å Valoarea $c_0 = 7$ Å arată că celula conține un singur strat serpentinic O subcelulă cu $a_0 = 5{,}3$ Å demonstrează o ușoară ondulare a fîșie în jurul axei Y (fig. 268); valoarea a_0 a suprastructurii $a_0 = 43{,}5$ Å care a fost observată reprezintă în realitate distanța la care stratu serpentinic ondulat intersectează axa x. Chrisotilul are aceeași com poziție dar structura sa este totdeauna fibroasă; sub microscop elec tronic fibrele au forma de cilindri cu grosime de cîteva strate serpen tinice. În acest caz potrivirea celor două fîșii, tetraedrică și octaedrică, se realizează prin răsucirea stratului serpentinic paralel cu axa x. Stratul are și în acest caz grosimea de 7 Å, caracteristică și minera lelor din grupa caolinitului. Au fost recunoscute trei variante structu rale, fiecare cu 2 strate serpentinice în celula elementară, cu valoarea $c_0 = 14{,}7$ Å. Clinocrisotilul ($\beta = 93°16'$) diferă de ortocrisotil ($\beta = 90°$) prin modul de așezare a stratelor, cu mici diferențe de poziție între ele. De remarcat că, deși există o regularitate în ceea ce privește deplasarea de-a lungul axei x, este o totală dezordine în deplasarea de-a lungul axei y; atomii din baza stratelor nu ocupă poziții definite

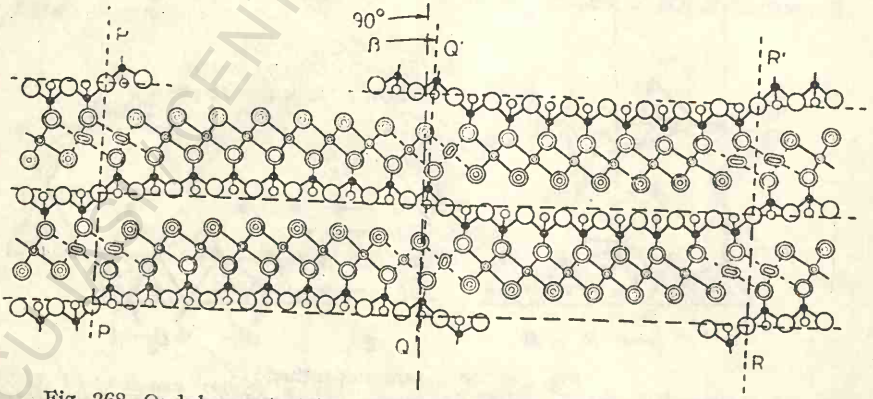


Fig. 268. Ondularea stratelor serpentinice după axa y la serpentină [12].

ci sînt localizaţi de-a lungul unei circumferinţe. A treia posibilitate corespunde înfăşurării de-a lungul axei y — paracrisotil.

Lizarditul este o modificaţie foarte mărunt cristalizată, cu un singur strat în celulă elementară, avînd morfologie lamelară şi caracter ortohexagonal ($\beta = 90°$).

Altă serpentină ortohexagonală are celula foarte cuprinzătoare cu 6 strate ($c_0 = 43{,}50$ Å).

O serpentină sintetică cu germaniu în locul siliciului arată morfologie lamelară dovedind astfel că prin modificarea dimensiunii grupelor tetraedrice se ajunge la o mai bună îmbinare în structura serpentinei, fără deformarea reţelei.

Prin deshidratare, serpentina trece în olivină; în stadiile intermediare de transformare se observă creşterea orientată a cristalelor de olivină pe substratul serpentinic cu care prezintă înrudiri structurale: $2a_{0\ serp.} \approx b_{0\ oliv.}$; $2b_{0\ serp.} \approx 3c_{0\ oliv.}$. Astfel direcţiile [010] şi [013] sînt dispuse după direcţia fibrelor de serpentină.

Caolinit. Mineralele din grupa caolinitului au aceeaşi alcătuire chimică: $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$. Caolinitul, dickitul şi nacritul au la bază o structură lamelară comună care cuprinde un pachet de tetraedri SiO_4 înlănţuiţi prin cîte trei atomi de oxigen; atomii de oxigen care asigură legătura în cadrul anionului bidimensional $(Si_2O_5)^{2-}_n$ se găsesc în acelaşi plan iar atomii de oxigen apicali sînt de aceeaşi parte a acestuia (fig. 269). În planul oxigenilor apicali sînt şi grupări oxidrilice, şi anume în centrul grupărilor inelare. Acest ansamblu de oxigeni şi oxidrili alcătuieşte un pachet ce are configuraţia structurală întîlnită la gibbsit. De o parte sînt numai oxidrili în faţa oxigenilor coplanari

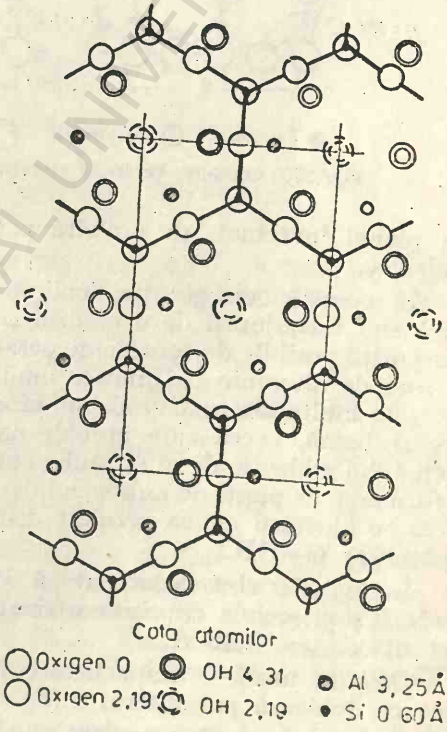


Fig. 269. Caolinit: proiecţie pe planul bazal [12].

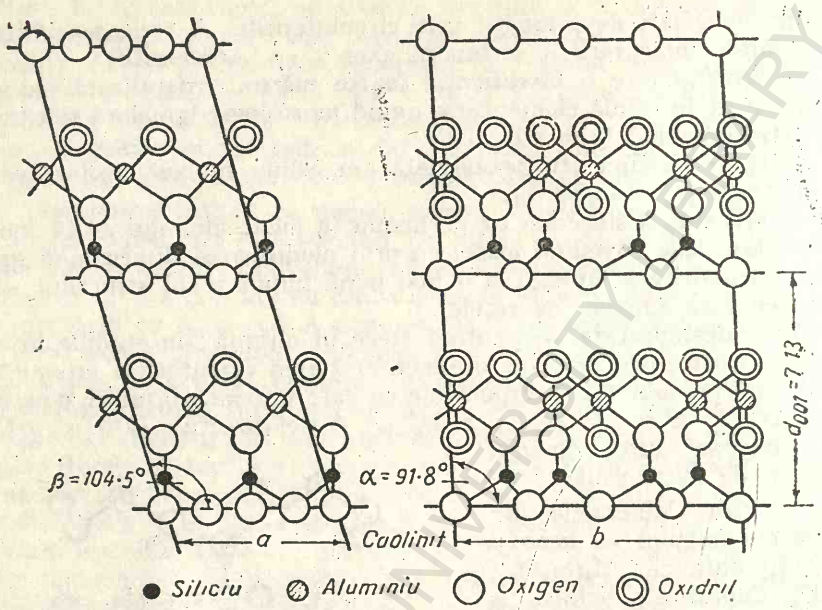


Fig. 270. Caolinit; proiecția structurii după axele y și x [12].

din planul învecinat, de cealaltă parte atomii de oxigen și grupări oxidrilice.

În această configurație, ionii de aluminiu în coordinare octaedrică sînt înconjurați de 4 oxidrili și doi atomi de oxigen. Din cele trei poziții posibile de coordinare octaedrică, numai două sînt ocupate de ioni de aluminiu în limitele unui inel de atomi de oxigen. Deși sînt mai multe alternative de suprapunere a pachetelor, una singură este realizată, aceea care apropie oxigenii din planul de oxidrili ai pachetului gibbsitic de al stratului suprajacent, ceea ce duce de fapt la formarea de punți de hidrogen între stratele de caolinit. Deplasările necesare ajustării au ca rezultat distorsiunea anionului și egalizarea legăturilor O—OH.

În fig. 270 sînt redate, după Brindley, structura văzută după axele x și y; celula cuprinde o singură grupare $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ iar distanța $d_{(001)} = 7{,}13$ Å.

Dickitul arată o împachetare în secvențe alternante regulate, ceea ce dublează parametrul c (fig. 271).

Nacritul prezintă o așezare regulată a 6 strate în celula elementară, de unde și creșterea corespunzătoare a muchiei c.

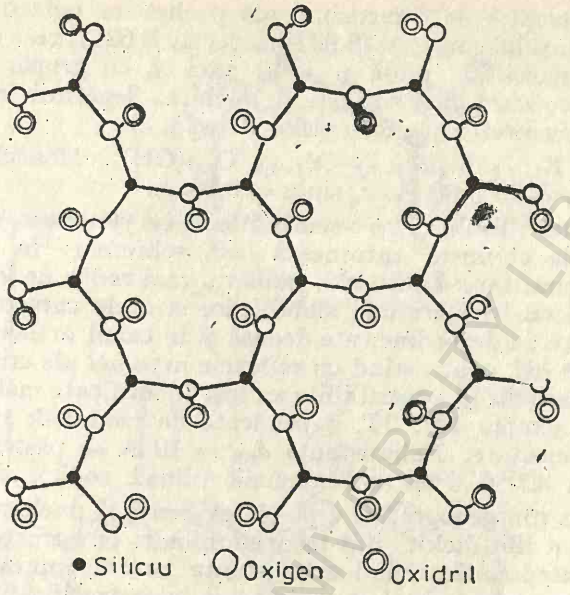


Fig. 271. Dickit. Deformarea inelelor hexagonale ale grupărilor SiO_4 luînd configurații ditrigonale [12].

Caolinitul este triclinic, grupul spațial $P\bar{1}$, în timp ce celelalte două minerale înrudite sînt monoclinice. Constantele corespunzătoare sînt

	a_0, în Å	b_0, în Å	c_0, în Å	α	β	γ
Caolinit	5,15	8,95	7,39	91°8′	104°30′	90°
Dickit	5,15	8,95	14,42	90°	96°48′	90°
Nacrit	5,15	8,95	43,0	90°	90°	90°

Halloysitul—$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$, conține o moleculă de apă interfoliară, ceea ce slăbește legăturile între stratele de silicat de aluminiu, favorizînd o împachetare dezordonată a acestora. Distanța interfoliară d_{001} crește astfel la 10 Å. Starea de dezordine a împachetării subsistă și după deshidratare, fiind trădată de aspecte caracteristice ale imaginilor de difracție.

Cu ajutorul microscopului electronic a fost pusă în evidență o structură tubulară a foițelor de halloysit. Această structură este

datorită diferenței de dimensiuni ale pachetelor octaedrice și tetraedrice ale stratului complex (8,93 și respectiv 8,62 Å) ceea ce antrenează curbarea lamelei, de pildă n jurul axei x, cu grupările octaedrice spre interior, efect favorizat și de slăbirea legăturii interfoliare de hidrogen prin prezența moleculelor de apă.

Illit — $K_{1-1,5}\ Al_4(Si_{7-6,5}\ Al_{1-1,5}\ O_{20})(OH)_4$. Monoclinic. $Z = 1$; $a_0 = 5,2$ Å, $b_0 = 6,90$ Å, $c_0 \sin \beta = 9,95$ Å.

Structura illitului este asemănătoare cu structura muscovitului. Diferența de chimism antrenează însă schimbare în suprapunerea stratelor elementare. Îndeosebi, numărul mai redus de ioni de potasiu se însoțește cu legături mai slabe între stratele caracteristice structurii. O stare de dezordine este dedusă și în cazul acesta din puținele reflexe largi *hkl*, contrastînd cu reflexele nete *hkl* ale cristalelor ordonate de muscovit. Și pentru illite au fost identificate mai multe modificații de exemplu $1M$, $3T$, dependente de modul de împachetare a foițelor elementare. Echidistanța $d_{001} = 10$ Å se păstrează și după încălzire la 300°C. Pentru brammalit (illitul sodic), $d_{001} = 9,60$ Å.

Analiza röntgenografică a pus în evidență și unele minerale lamelare, precum illit-dickit, illit-montmorillonit, cu structură interstratificată dezordonată, avînd echidistanța bazală cuprinsă între valorile componentelor; au fost sesizate și interstratificații ordonate cu echidistanță bazală mult mai mare.

Hidromuscovitul nu prezintă exces de silice față de muscovit dar are deficit de potasiu, compensat prin ioni $(OH_3)^+$ sau prin înlocuirea parțială a ionilor de oxigen cu oxidrili. În schimb, fengitul posedă întreaga zestre de ioni de potasiu a muscovitului dar este caracterizat prin înlocuirea avansată a aluminiului cu siliciu; compensația electrică are loc prin înlocuirea aluminiului în coordinare octaedrică prin ioni bivalenți de magneziu sau fier.

Sericitul, considerat în general a fi muscovit mărunt cristalizat, se dovedește adesea a fi un edificiu interstratificat, chimismul său reflectînd atît deficit de potasiu cît și exces de silice. În mod asemănător există illite trioctaedrice care arată raporturi similare față de biotit.

Grupul smectitelor cuprinde minerale a căror structură este înrudită cu a pirofilitului și talcului dar ale căror proprietăți diferă mult de ale acestora, datorită variatelor substituții în pachetele octaedrice și tetraedrice avînd de consecință neutralizarea sarcinilor create prin cationi interfoliari și reținerea apei la aceste nivele.

Modelul curent al structurii *montmorillonitului*, cel mai important termen dioctaedric al grupei, este derivat din structura pirofilitului (fig. 272); aceasta cuprinde o folie electric neutră cu două pachete,

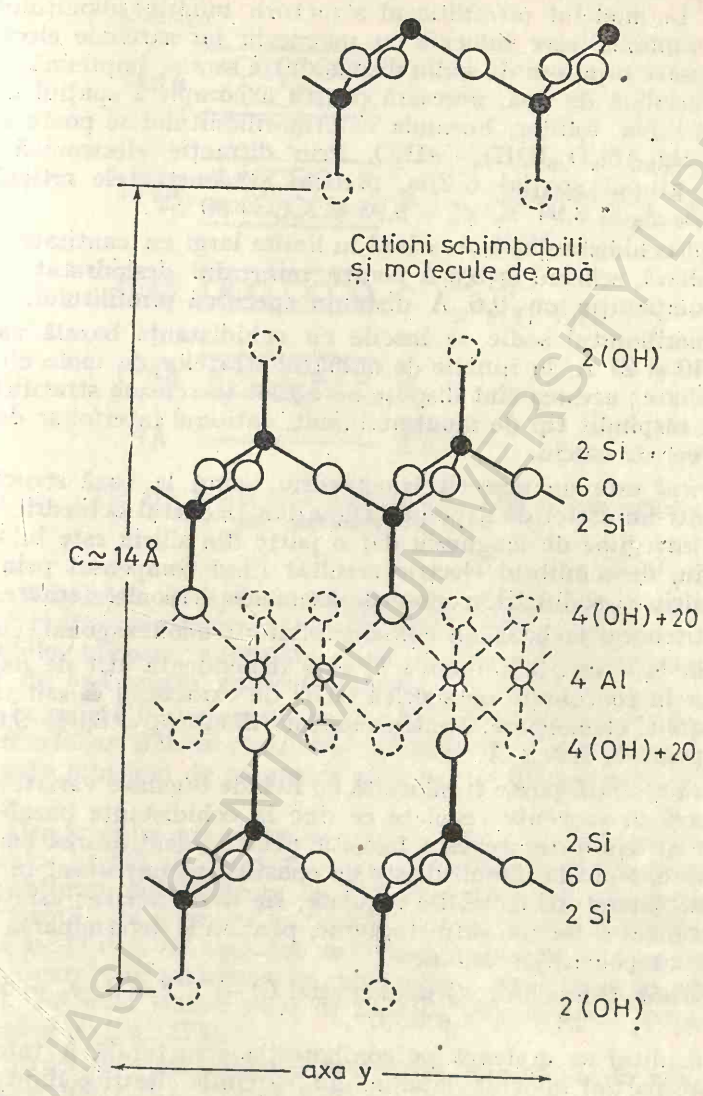


Fig. 272. Structura montmorillonitului în proiecție pe (010) [12].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tetraedric și octaedric, aluminiul găsindu-se exclusiv în coordinare octaedrică. În modelul pirofilitic al structurii montmorillonitului, o parte din aluminiu este înlocuit cu magneziu iar sarcinile electrice sînt compensate prin ioni de sodiu dispuși între strate, împreună cu o cantitate variabilă de apă, necesară pentru a completa spațiul creat prin îndepărtarea foliilor. Formula montmorillonitului se poate scrie $Na_{0,7}(Al_{3,3}\ Mg_{0,7})Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$. Prin difracție electronică s-a determinat grupul spațial $C\,2/m$, precum și constantele reticulare $a_0 = 5{,}17$ Å, $b_0 = 8{,}94$ Å, $c_0 = 9{,}95$ Å; $\beta = 99°54'$.

De fapt echidistanța d_{001} variază în limite largi cu cantitatea de apă interfoliară, scăzînd la 9,6 Å pentru mineralul deshidratat complet, în comparație cu 9,6 Å distanța specifică pirofilitului.

Montmorillonitul sodic se înscrie cu echidistanța bazală variabilă între 10 și 21 Å, în funcție de numărul stratelor de molecule de apă interfoliare; acestea sînt dispuse neregulat în rețeaua stratificată. În cel mai răspîndit tip de montmorillonit, cationul interfoliar dominant este cel de calciu.

Saponitul este un smectit trioctaedric avînd la bază structura talcului; într-un astfel de saponit magnezian pachetul octaedric este ocupat în întregime de magneziu dar o parte din siliciu este înlocuit de aluminiu, dezechilibrul electric rezultat fiind compensat prin cationi de calciu și sodiu. Se cunosc de asemenea saponite ferifere.

Smectitele au la bază un edificiu foliar pseudohexagonal, caracterizat prin $b_0 = a_0\sqrt{3}$. Valoarea b_0 este dependentă atît de natura elementelor în coordinare octaedrică cît și de caracterul di- sau trioctaedric al foliei elementare. Pentru montmorillonit $b_0 = 8{,}94—9{,}0$ Å; pentru saponit $b_0 \simeq 9{,}2$ Å.

Apa interfoliară poate fi înlocuită cu lichide organice variate care se integrează în secvențe regulate ce duc la echidistanțe bazale definite. Această proprietate este folosită pentru identificarea smectitelor ca atare. Montmorillonitul este un constituent important în multe structuri interstratificate, fie regulate, fie dezordonate; este posibilă caracterizarea lor din difractograme, precum și determinarea concentrației componenților foliari.

Vermiculit. Monoclinic. Grupul spațial $C_s^4—C_c$. $Z = 2$; $a_0 = 5{,}3$ Å, $b_0 = 9{,}2$ Å, $c_0 = 28{,}9$ Å; $\beta = 97°$.

Vermiculitul se grefează pe configurația structurală a talcului. Siliciul este parțial înlocuit de aluminiu, sarcinile electrice fiind neutralizate de ionii de magneziu interfoliari, cărora li se asociază molecule de apă. Atît ionii de magneziu cît și moleculele de apă ocupă poziții bine definite în raport cu atomii de oxigen al stratului elementar de

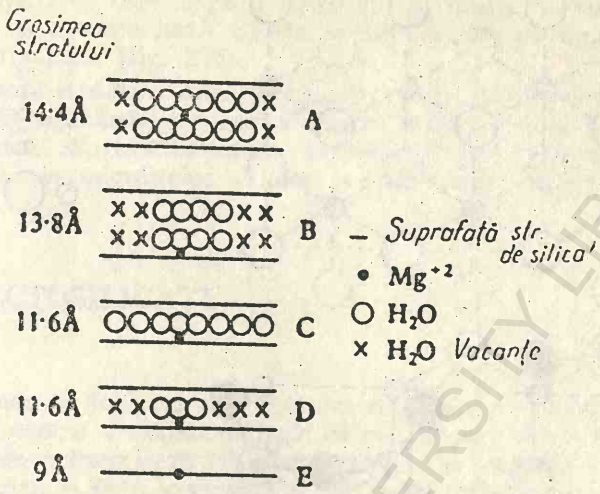


Fig. 273. Modificările stratului interfoliar al vermiculitelor prin deshidratare treptată [12].

talc. Moleculele de apă sînt dispuse în rețea hexagonală ușor deformată și sînt menținute prin legături de hidrogen de atomii de oxigen ai foliilor talcoase învecinate. Ionii de magneziu înconjurați de molecule de apă susțin edificiul lamelar.

Proprietățile vermiculitelor variază cu vacanțele ce apar în stratul interfoliar, slăbind coeziunea ansamblului. Aceste molecule de apă nelegate prin ioni de magneziu sînt ușor eliminate prin încălzire sub 110°.

Urmărind roentgenografic procesul de deshidratare plecînd de la distanța bazală de 14,4 Å, care corespunde structurii descrise, au fost obținute stări diferite la 13,8 Å unde pierderea parțială a apei este însoțită de migrarea și fixarea magneziului de oxidrilii foliei, urmată la 11,6 Å de așezarea moleculelor de apă într-un singur strat extins care prin pierderea în continuare a apei trece în edificiul talcului. În acest stadiu final de deshidratare distanța bazală este de numai 9 Å (fig. 273).

Structura vermiculitului magnezian este redată în proiecție după (010) și (001) (fig. 274 și 275). În imagine sînt figurate, pentru o mai bună înțelegere a raporturilor, semifoițele de talc de la baza celulei pînă la nivelul 0,114 (în funcție de *c*), precum și nivelul 0,213—0,287 al stratului interfoliar al moleculelor de apă și ionilor de mag-

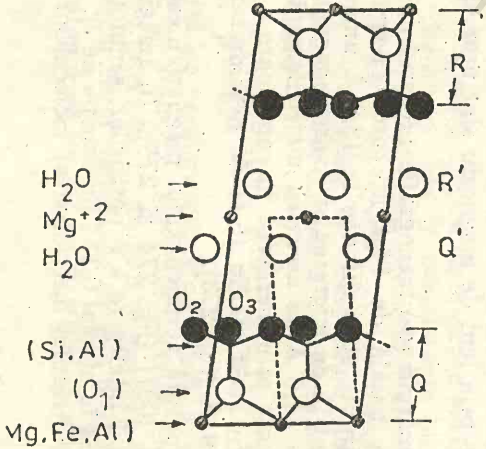


Fig. 274. Structura vermiculitului în proiecție pe (10) [12].

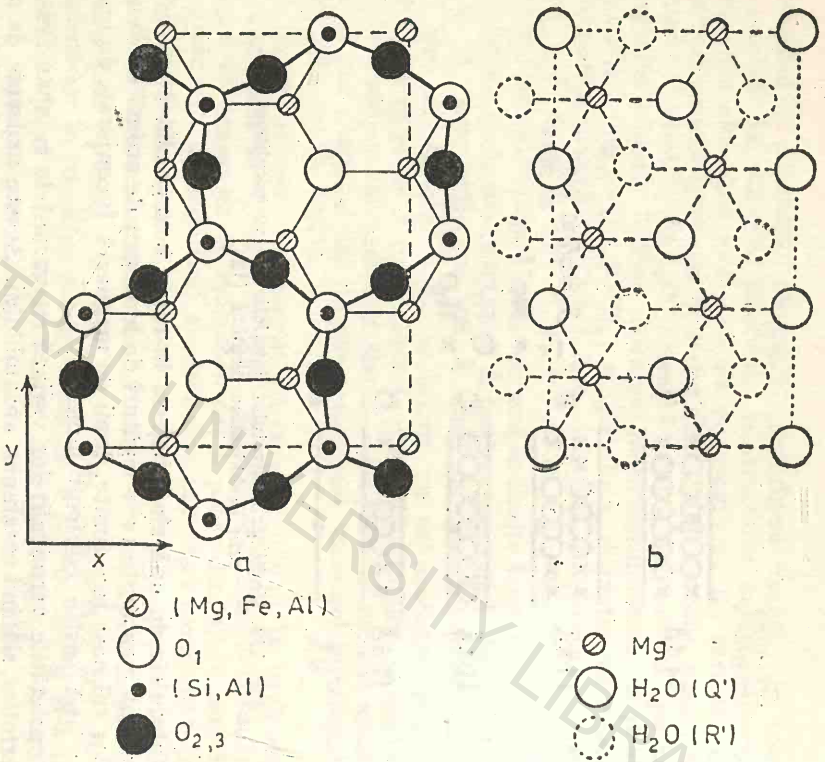


Fig. 275. Structura vermiculitului:
a — în proiecție bazală; *b* — schema stratului brucitic [12].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

neziu. Compararea este uşurată de conturul celulei. Reţeaua hexagonală SiO_4 este distorsionată. Stratul interfoliar are configuraţia structurală a brucitului (fig. 275).

Se cunosc structuri interstratificate cu clorit; de altfel vermiculitele posedă asemănări cu cloritele în care însă stratul brucitic este bine exprimat. Natura cationilor interfoliari influenţează gradul de hidratare al vermiculitelor şi deci echidistanţa bazală.

5. TECTOSILICAŢI

Folosindu-se toţi cei patru atomi de oxigen ai grupării tetraedrice SiO_4 pentru a constitui legături cu grupări similare se atinge un stadiu de polimerizare tridimensională. Un astfel de edificiu este electric neutru şi este exemplificat de structurile modificaţiilor silicei, minerale cu structură afînată graţie spaţiilor dintre grupările tetraedrice.

Înlocuirea ionilor de siliciu cu ioni de aluminiu creează sarcini electrice prin constituirea de anioni alumo-silicici. Sînt anioni tridimensionali, etapă finală de polimerizare. Cationii sînt localizaţi în spaţiile destul de largi ale edificiului anionic, în coordinare octaedrică sau dodecaedrică. În afara structurilor înrudite cu modificaţiile silicei pot exista şi alte moduri de înlănţuire spaţială a grupelor $(Si, Al)_4$. Raportul O : (Si, Al) este în toate aceste cazuri 2 : 1. Silicaţii cu anioni tridimensionali sînt denumiţi *tectosilicaţi*.

Nefelin — Na_3K $(Al_4Si_4O_{16})$. Hexagonal, grupul spaţial $C_6^6 - P6_3$. $Z=2$; $a_0 = 10{,}0$ Å, $c_0 = 8{,}4$ Å.

Structura nefelinului este înrudită cu structura tridimitului; aceasta este o structură afînată. Prin înlocuirea unei jumătăţi a atomilor de siliciu prin atomi de aluminiu, sarcinile electrice ce rezultă sînt compensate de ionii de sodiu localizaţi în cavităţile structurii.

În structura β-tridimitului grupările tetraedrice au configuraţie inelară hexagonală, vîrfurile tetraedrilor fiind dispuse alternativ în sensuri opuse. În structura nefelinului, care este o structură β-tridimitică deformată, atomii de aluminiu se găsesc repartizaţi în tetraedri cu aceeaşi orientare. Atomii de sodiu se situează în centrul inelelor hexagonale de grupări tetraedrice. Nefelinul conţine de regulă şi potasiu. Distribuţia potasiului nu este statistică; acesta preferă poziţiile situate în colţurile celulei hexagonale. Analiza compusului

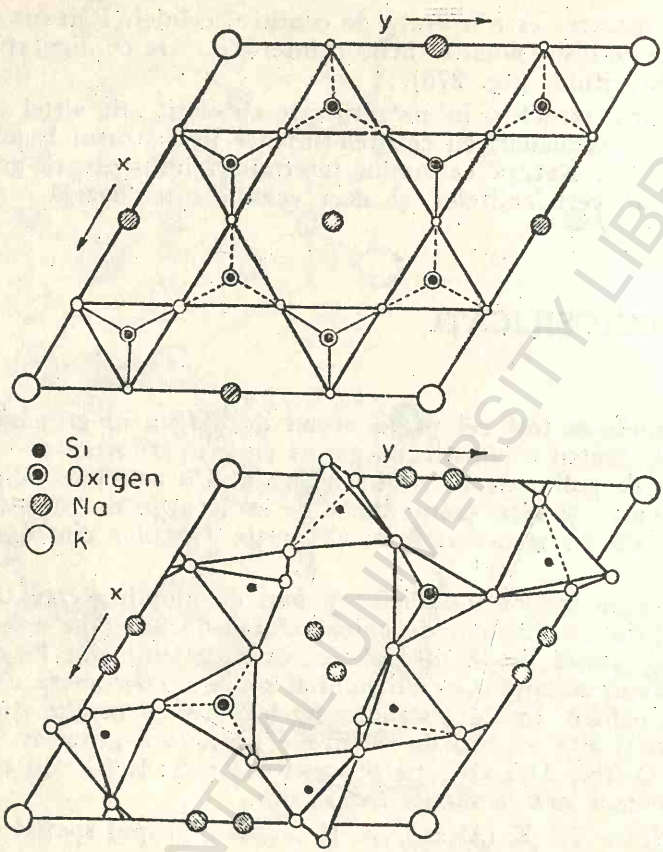


Fig. 276. Modelul tridimitic al structurii nefelinului și structura acestuia punînd în evidență deformarea accentuată a inelului hexagonal de grupări SiO_4 [12].

$Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ scoate în evidență complexitatea structurii nefelinului. Potasiul ocupă pozițiile amintite, care sînt mai largi și au coordinarea 9, în timp ce sodiul ocupă celelalte trei poziții similare dar în coordinare 8. Există deci două poziții distincte în rețeaua nefelinului. Pentru un conținut mai redus de potasiu sodiul va intra și în pozițiile mai largi; pentru un conținut mai ridicat potasiul ocupă și parte din pozițiile de coordinare 8, dar numai pînă la un conținut de 60% din totalul celor două poziții. În pozițiile de coor-

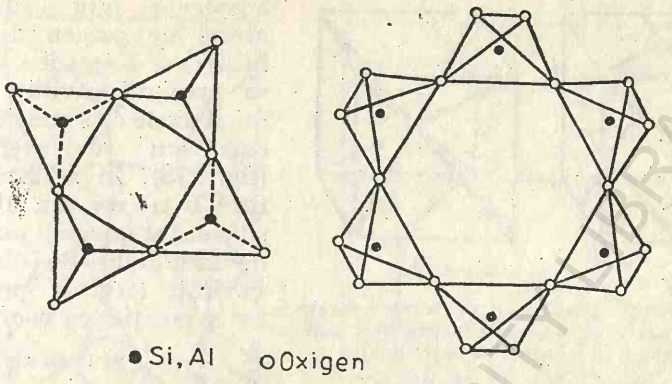


Fig. 277. Configurații inelare de patru și șase tetraedri, caracteristice structurii leucitului [12].

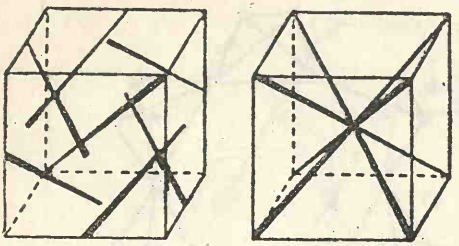
dinare 9 distanța cation-oxigen este de 2,9 Å în celelalte numai 2,65 Å.

Aceste aspecte ale repartizării celor doi ioni alcalini au fost stabilite din discontinuitățile curbelor care redau echidistanțele unora din planele reticulare în funcție de numărul atomilor de potasiu și de sodiu în celula elementară. De fapt descrierea corectă ține seama și de vacanțele sodiului, care se materializează în exces de silice. Din analiza compusului sodo-potasic a reieșit și deformarea substanțială a rețelei grupărilor $(Si, Al)O_4$ (fig. 276). Studiul reflexelor suplimentare a dovedit că celula adoptată este numai o pseudocelulă; cea reală posedă dimensiuni mult mai mari; $a_0 = 17{,}4$ Å, $c_0 = 76$ Å.

Există și un polimorf de temperatură ridicată al nefelinului, care conține însă cel mult 10% din compusul potasic în proporții moleculare. Este carnegieitul, cubic, a cărui structură derivă din cea a cristobalitului; tot astfel cum cristobalitul prezintă și un polimorf de temperatură scăzută și carnegieitul prezintă o atare modificație.

Leucit — $K(AlSi_2O_6)$. Patratic, pseudocubic, grupul spațial C^6_{4h}—$I4_1/a$. $Z = 16$; $a_0 = 13{,}0$ Å, $c_0 = 13{,}8$ Å. La temperatură ridicată este cubic *Ia3d*.

Complexul anionic al leucitului cubic are o configurație care se întîlnește în mai multe minerale. Aceasta cuprinde inele cu 4 și 6 grupări tetraedrice $(Si, Al)O_4$ având un colț comun (fig. 277). Inelele se dispun perpendicular pe axele cuaternare și ternare, fiind legate între ele în planul lor precum și cu grupările învecinate din pachetele



a b

Fig. 278. Canale paralele cu axe ternare și care nu se intersectează în rețelele leucitului și analcimului (*a*) și diagonalele cubului (*b*).

adiacente prin ceilalți doi atomi de oxigen disponibili în fiecare tetraedru. Structura prezintă cavități aliniate după axele de simetrie ternare care nu se intersectează (fig. 278). În această structură o treime din atomii de siliciu sînt înlocuiți prin atomi de aluminiu. Se disting 16 cavități largi *W* prin repetarea poziției cu coordonatele $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ și care de fapt se constituie în sisteme de canale. Un set de 24 cavități *S*, mai mici, învecinate acestora, sînt în jurul punctelor echivalente 0, $\frac{1}{4}, \frac{1}{8}$. În leucit, pozițiile *W* sînt ocupate de ioni de potasiu înconjurați de 12 atomi de oxigen liberi ai grupărilor tetraedrice (fig. 279), iar cavitățile *S* rămîn vacante. Cei 96 atomi de oxigen din celula elementară se găsesc în poziții echivalente. Cele 96 poziții echivalente se grupează în 6 seturi de cîte 16.

La 625 °C are loc tranziția în modificația patratică pseudocubică formînd paramorfoze caracterizate prin macle polisintetice după (110).

Structură similară posedă analcimul — $KAlSi_{20}O_6 \cdot H_2O$, cu pozițiile *W* ocupate de molecule de apă; ionii de potasiu intrînd și în cavitățile *S*. În pollucit, mineral cubic, $CsAlSi_2O_6$, ionii de cesiu ocupă pozițiile *W*. În analcimul sodic, ionii de sodiu se găsesc în 10 din cele 24 poziții *S*.

Sodalit — $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$. Cubic. Grupul spațial $P\bar{4}3m$. $Z=1$; $a_0 = 8{,}01$ Å.

Structura corespunde asociației unui număr egal de grupări tetraedrice AlO_4 și SiO_4, avînd comune colțurile grupărilor. Ansamblul are forma unei cuști cubo-octaedrice, mărginită de șase inele paralele cu fețele de cub formate din cîte patru tetraedri și cu opt inele din cîte șase tetraedri, paralele cu fețele octaedrice. Aceste structuri de bază se asociază între ele astfel ca inelele de cîte șase tetraedri să fie comune la cîte două cuști. Centrul acestora corespunde centrului și colțurilor cubului elementar cu latura de 8,9 Å; diagonalele acestuia arată direcția canalelor care traversează edificiul cristalin prin inelele de cîte șase tetraedri, rezultînd la intersecția lor cavități dispuse în colțurile și centrul celulei elementare. Ionii de clor și

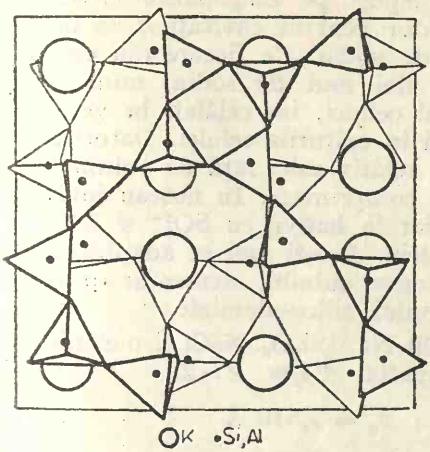


Fig. 279. Structura leucitului limitată la jumătatea inferioară a celulei elementare. Atomii de oxigen care nu sînt figurați se găsesc în colțurile tetraedrilor. Atomii de potasiu (cercuri mari) sînt în poziții *W* [12].

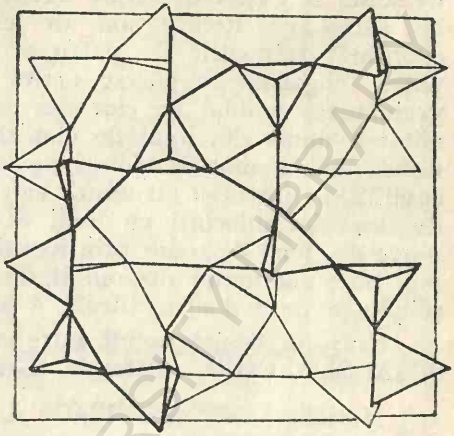


Fig. 280. Schema structurală a analcimului, în jumătatea inferioară a celulei, pentru a evidenția similitudinea acestei structuri cu cea a leucitului [12].

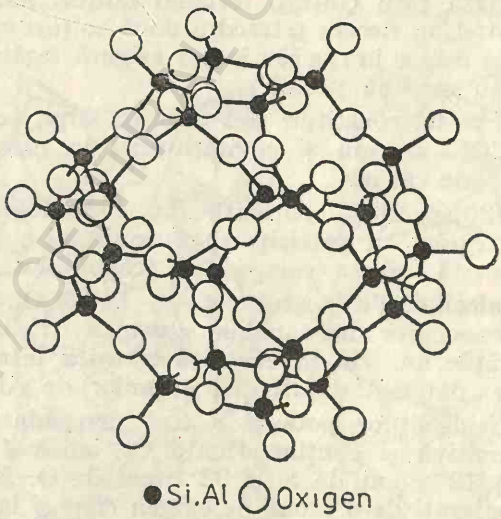


Fig. 281. Unitatea de bază a edificiului silico-aluminic în structura sodalitului [12].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de sodiu se găsesc în aceste cavităţi, dispuşi pe diagonalele cubului, astfel ca fiecare ion de clor din centrul cavităţilor să fie coordinat tetraedric de patru atomi de sodiu. Pe fiecare din cele patru diagonale se găsesc astfel cîte doi ioni de sodiu, unul în vecinătatea ionului de clor din centrul celulei, iar celălalt în vecinătatea unuia din ionii de clor situaţi în colţurile celulei. Datorită dimensiunii ionilor de clor şi de sodiu, relativ mici faţă de volumul cavităţilor, întreaga structură suferă o comprimare. În nosean ionii de clor sînt înlocuiţi cu ionii SO_2^{2-}, iar în haüyn cu SO_4^{2-} şi S^{2-}, parte din ionii de sodiu prin ioni de calciu. Aceşti ioni se adaptează mai bine volumului disponibil, dimensiunea cubului elementar apropiindu-se de valoarea ideală a edificiului silico-aluminic.

Scapolit. Soluţie solidă între marialit $NaAlSi_3O_8$. NaCl şi meionit $3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$. Pătratic. Grup spaţial $P4/m$. $Z=2$.

Marialit	$a_0 = 12{,}075$ Å	$c_0 = 7{,}510$ Å
Meionit	$a_0 = 12{,}13$	$c_0 = 7{,}69$

Numele de dipir se foloseşte pentru termenii intermediari avînd compoziţia Me_{20}—Me_{50}, iar mizzonitul pentru intervalul Me_{50}—Me_{80}.

Grupul de bază este inelar şi alcătuit din patru tetraedri $(Si, Al)O_4$, dispuşi alternativ cu vîrfurile în sens opus. Aceste grupuri inelare se asociază prin colţuri, formînd lanţuri infinite după axa z (fig. 282). Astfel, în fiecare tetraedru două colţuri aparţin grupării inelare, al treilea dispus în sus sau în jos asigură legătura în coloană iar ultimul cu o coloană vecină.

În edificiul astfel constituit sînt cavităţi largi, ocupate de ionii Cl^-, SO_4^{2-}, şi CO_3^{2-} precum şi cavităţi mici în care se localizează ionii de sodiu şi de calciu.

Diferenţa $2\theta_{400}$—$2\theta_{112}$, obţinută din difractograme, (radiaţia CuKα) variază regulat cu participarea meionitului şi permite determinarea pe această cale a compoziţiei scapolitelor (fig. 283).

Feldspaţii alcalini. Feldspatul potasic, $KAlSi_3O_8$, este polimorf. Modificaţiile monoclinice sînt sanidina şi ortoza ; triclinic este microclinul. Proprietăţile lor pun în evidenţă tranziţii între feldspaţii cu aceeaşi simetrie, datorită distribuţiei atomilor de Al şi Si.

Structura feldspaţilor potasici a fost determinată de Taylor. Celula este primitivă şi conţine $4KAlSi_3O_8$, adică 4 atomi de K, 4 atomi de Al, 12 atomi de Si şi 32 atomi de O. Atomii de Si şi de Al sînt înconjuraţi de 4 atomi de oxigen dispuşi în colţurile unui tetraedru. În cazul sanidinului nu este posibilă separarea grupărilor SiO_4 şi AlO_4, atomii de siliciu şi aluminiu putînd ocupa oricare

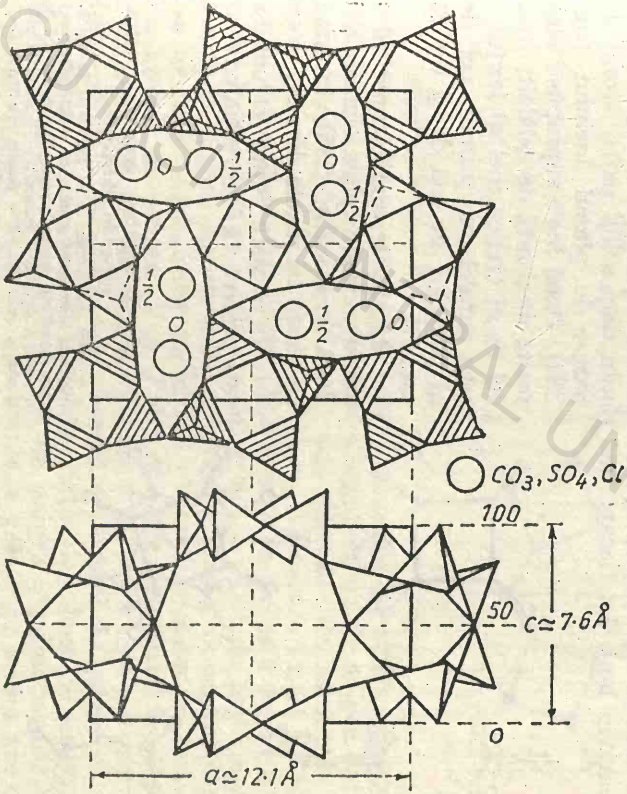


Fig. 282. Scapolit. Proiecţia structurii pe planul (001) sus şi proiecţia structurii pe planul (100), jos [12].

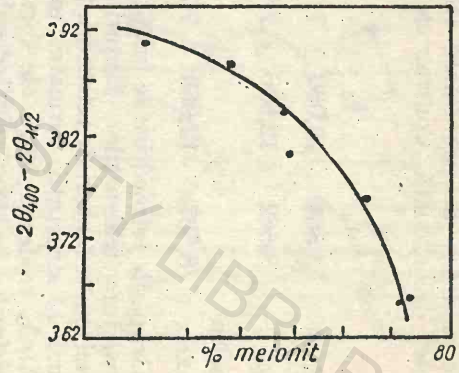


Fig. 283. Variaţia parametrului $2\theta_{400} - 2\theta_{112}$ cu conţinutul în meionit al scapolitelor [12].

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dintre poliedrii de coordinare $(Si, Al)O_4$; distribuția Si și Al este complet dezordonată. Constantele reticulare ale feldspaților potasici sînt:

	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	
Sanidină	8,564	13,030	7,175	90°	115°59′	90°	$C2/m$
Ortoză	8,562	12,996	7,193	90°	116°	90°	$C2/m$
Microclin maxim	8,567	12,960	7,211	90°30′	115°59′	89°	$P\bar{1}$

Grupările tetraedrice se înfăptuiesc fără a fi posibil să se distingă în structura feldspaților lanțuri autonome, grupările făcînd parte din mai multe lanțuri de tetraedri. Să urmărim, plecînd de la elementul de bază al structurii, formarea unei asociații lineare. Patru grupări $(Si, Al)O_4$ se leagă între ele formînd un inel în care doi tetraedri au vîrfurile deasupra și dedesubtul planului atomilor de (Si, Al). O astfel de grupare poate fi reprezentată schematic prin un patrat. Două inele suprapuse se leagă prin atomii de oxigen P și Q, situați deasupra și respectiv dedesubtul fiecăruia. Inelele sînt înclinate unul față de celălalt și, evident, prin repetarea operației configurația se desfășoară în lanț. La fiecare inel rămîn disponibili patru atomi de oxigen în planul inelului (fig. 284). Două inele suprapuse sînt rotite unul față de celălalt, însă cel de al treilea inel al lanțului este paralel cu primul, cel de al patrulea cu cel de al doilea ș.a.m.d.

Lanțurile astfel constituite sînt dispuse în celula elementară după axa x (fig. 285), în care se arată și axele binare.

În această figură, structura este proiectată în direcția axei x.

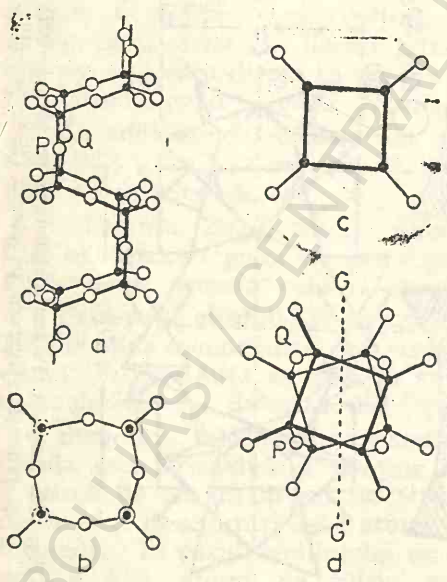


Fig. 284. Înlănțuirea grupărilor tetraedrice în feldspați:

a — inele cuadruple; *b* — dispoziția în spațiu destinată a urmări legăturile cu inelele învecinate prin atomii de oxigen apicali dispuși cîte doi de o parte și de alta a inelului; *c* — simbolul graficului al unui inel; *d* — poziția relativă a două inele suprapuse.

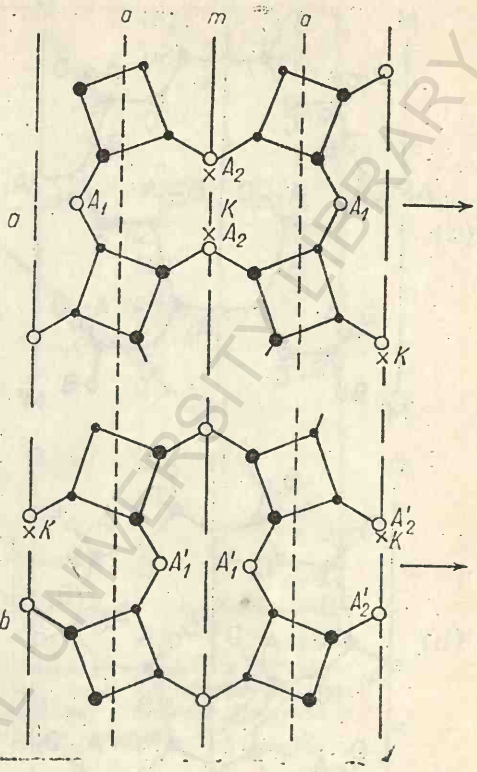


Fig. 285. Proiecția structurii sanidinei în direcția axei x. Inelele se leagă între ele prin atomii de oxigen A_2 alcătuind strate. Structura completă se obține suprapunînd cele două figuri care redau proiecția structurii la distanța $a/2$. Planul de simetrie cu alunecare a echivalează pozițiile în care sînt dispuși atomii de siliciu și aluminiu.

● — atomii de Si corespunzători tetraedrilor SiO_4 cu vîrfurile în sus și respectiv în jos; X — ionii de potasiu

Pe ea se urmărește mai bine poziția atomilor de siliciu și aluminiu în două inele suprapuse, precum și a atomilor de oxigen care fac legătura cu lanțurile învecinate; sînt figurate de asemenea axele binare planele de simetrie m și cele cu alunecare axială a, situate la jumătatea distanței dintre planele m. Din această figură rezultă că inelele unui plan sînt legate între ele formînd de fapt un strat. Atomii de oxigen din vîrfurile tetraedrice situați deasupra primului plan de inele fac legătura cu inelele planului următor în același fel cum atomii de oxigen P și Q din nivelele inferioare fac legătura cu un alt inel asemănător. Astfel întreaga rețea este o construcție tridimensională de lanțuri. Se observă că atomii de oxigen A_2, care fac legătura între lanțuri simetrice față de plane de simetrie, se găsesc în aceste plane iar atomii de oxigen A_2 intermediari între lanțurile simetrice față de axe binare se găsesc pe aceste axe. Ionii

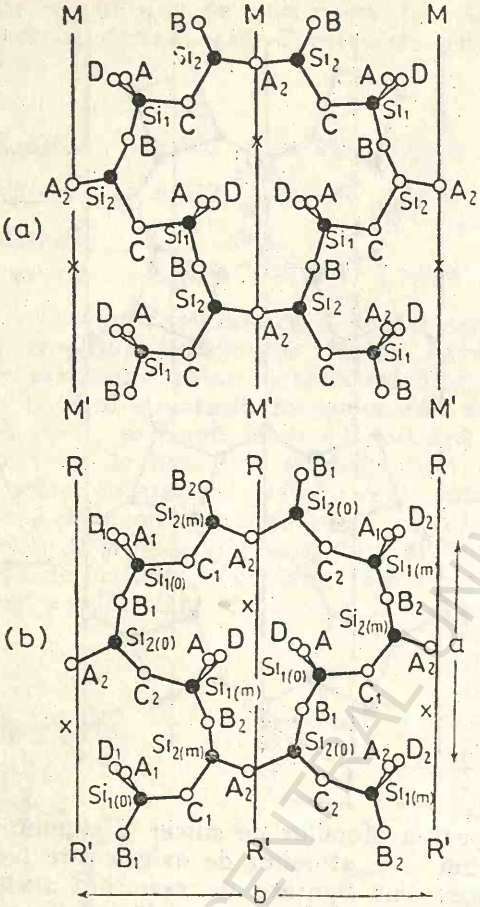


Fig. 286. Structura feldspaților alcalini. Proiecții în lungul normalei pe (001):

a — Legătura laterală a lanțurilor descrise în figurile precedente; inelele succesive se înlănțuiesc în plane înclinate între ele. Figura reține și planele de simetrie ale modificației monoclinice. Sînt figurații distinct atomii de siliciu Si_1 și Si_2 pe colțurile opuse ale inelelor cuadruple; *b* — Proiecția corespunzătoare microclinului (albitului). Lipsind planele de simetrie, pozițiile Si_1 și Si_2 se dedublează în $Si_{1(o)}$, $Si_{1(m)}$ și $Si_{2(o)}$, $Si_{2(m)}$.

de potasiu sînt localizați în planele de simetrie *m*. Din figura 286 rezultă de asemenea corespondența prin simetrie cu alunecare a pozițiilor atomilor (Si, Al), precum și a atomilor A_1 ai inelelor succesive. Proiectată după normala pe planul bazal (001), distribuția atomilor de Si, Al și a atomilor de oxigen în sanidin este redată în fig. 286*a*.

Structura *microclinului* este cu totul asemănătoare (fig. 286 *b*). Absența planului de simetrie comparativ cu structura sanidinului are ca efect neechivalența celor 8 poziții și a grupării inelare care se distribuie în două seturi de cîte patru $Si_{1(0)}$, $Si_{1(m)}$, $Si_{2(0)}$, $Si_{2(m)}$. În aceeași proiecție se observă diferența între structura sanidinului și cea a microclinului, precum și diferențierea pozițiilor Si și a atomiilor de oxigen O_B, O_C și O_D. Toți atomii de aluminiu se găsesc concentrați într-o singură poziție *S*, distribuție compatibilă cu simetria triclinică.

Sanidina și microclinul maxim reprezintă două stări extreme: dezordine completă în primul caz, ordonare perfectă în cel de al doilea. O tranziție gradată are loc între aceste stări. Prin ordonare parțială, sanidina trece în ortoză, de asemenea monoclinică, ale cărei proprietăți optice ($2V$, birefringență) variază continuu cu gra-

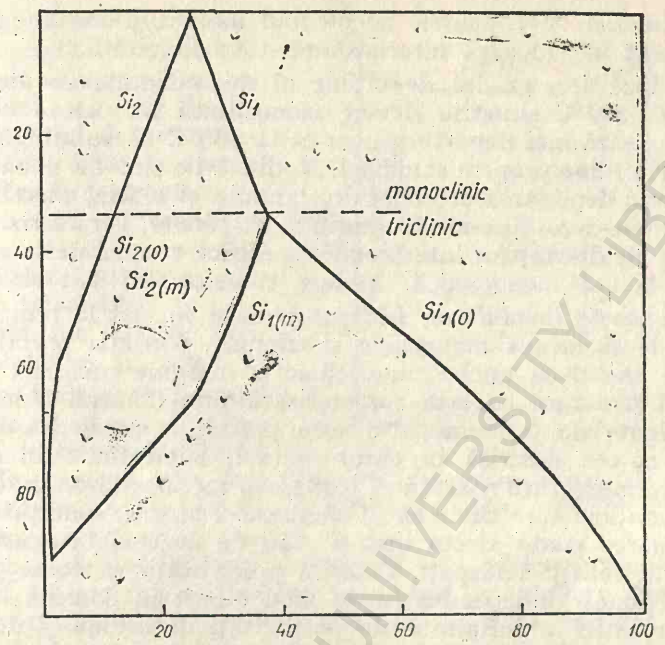


Fig. 287. Gradul de ocupare cu aluminiu a grupărilor tetraedrice (Si, Al)O_4: S_1, $S_2S_{1(0)}$, $S_{1(m)}$, $S_{2(0)}$, $S_{2(m)}$ (în abscisă) în seria sanidin, ortoză, microclin semnificînd ordonarea progresivă a feldspatului potasic (pe ordonată) [3].

dul de ordonare; pozițiile S_1 și S_2 vor fi ocupate în proporții variate cu atomii de siliciu și de aluminiu, ocuparea celor două grupe de poziții fiind complimentară. Simetria monoclinică nu permite însă un grad de ordonare care să depășească o treime din totalul pozițiilor.

Prin trecerea la simetria triclinică, pozițiile S_1 vor putea fi ocupate diferențiat de aluminiu, tinzîndu-se la acumularea acestuia în poziția $Si_{1(0)}$. Ocuparea exclusivă a uneia din poziții cu aluminiu caracterizează microclinul maxim.

Ordonarea microclinului modifică proprietățile sale. Astfel unghiul între axele x și y variază de la 90° la 87°30′, birefringența de la 0,01 la 0,007. O măsură excelentă a abaterii de la simetria monoclinică oferă diferența între reflexele $(\bar{1}31)$ și $(\bar{1}\bar{3}1)$ obținute cu radiația CuK_α și exprimată în radiani; se definește astfel triclinicitatea microclinului $\Delta = 12{,}5(d_{\bar{1}31} - d_{\bar{1}\bar{3}1})$. Triclinicitatea variază de la 0

pentru sanidină la 1 pentru microclinul maxim. Dezordine parțială se manifestă în valoarea intermediară a triclinicității.

Prin încălzire, gradul de ordine al microclinului se atenuează treptat; la 500°C simetria devine monoclinică iar ortoza obținută se dezordonează mai departe pentru ca la 900°C să se atingă gradul înalt de dezordine propriu sanidinei. Modificările sînt de două feluri: *difuzive*, prin deplasarea atomilor de aluminiu și siliciu, afectînd gradul de ordine-dezordine al structurii, și *displasive*, caracterizate prin modificări ale distanțelor interatomice specifice trecerii de la simetria triclinică la cea monoclinică. Ambele transformări sînt reversibile.

Se cunoaște și *adularul*, feldspat potasic format la temperatură scăzută, de asemenea monoclinic și triclinic. Variația proprietăților în același cristal cu nucleu monoclinic și margine triclinică demonstrează că structura sa este caracterizată prin domenii lamelare cu grade diferite de ordonare. Nu este posibil a paraleliza calitatea ordonării cu cea descrisă în cazul sanidină-microclin. Prin creștere rapidă la temperatură scăzută se realizează metastabil un grad înaintat de dezordine care tinde să se atenueze. Datorită condițiilor genetice ordonarea poate afecta însă și stări de dezechilibru care nu se întîlnesc la ceilalți feldspați, datorită posibilității ca toate pozițiile S să funcționeze independent și în mod diferit în domenii limitate. Ar exista astfel o infinitate de posibilități de ordine și dezordine care nu se înscriu în schemele celorlalți feldspați; acestea iau naștere prin stabilirea unei stări de echilibru la temperaturi ridicate sau prin menținerea timp îndelungat la temperaturi între 300°—500°C.

Structura *albitului* este asemănătoare cu cea a microclinului. Diferența însemnată a dimensiunii ionilor de potasiu și sodiu introduce însă unele aspecte noi. Pînă la temperatura de topire nu s-a dovedit existența unei faze monoclinice. Totuși feldspatul sodic are o modificație de temperatură înaltă și alta de temperatură scăzută, „high albite" și „low albite".

	a_0, Å	b_0, Å	c_0, Å	α	β	γ
„High albite"	8.149	12.880	7.106	93°22′	116°18′	90°17′
„Low albite"	8.139	12.789	7.156	94°20′	116°34′	87°39′

Diferența a fost sesizată prin modificări bruște ale proprietăților optice în vecinătatea temperaturii de 450°C. Modificația de temperatură scăzută este similară microclinului, cu toți atomii de aluminiu colectați în pozițiile S_{10}. Prin încălzire, se manifestă în acest albit o stare de dezordine Al—Si începînd de la 450°C și care se accentuează cu creșterea temperaturii. Cele patru poziții $S_{1(m)}$, $S_{2(0)}$,

$S_{2(m)}$ și $S_{1(0)}$ arată însă o tendință deosebită în colectarea atomilor de aluminiu, ceea ce dfiferențiază starea de dezordine a albitului de temperatură ridicată față de starea de dezordine în feldspatul potasic. Această diferențiere apare ca o consecință a proprietăților distincte ale pozițiilor tetraedrice în prezența unui ion alcalin mai puțin voluminos în rețea.

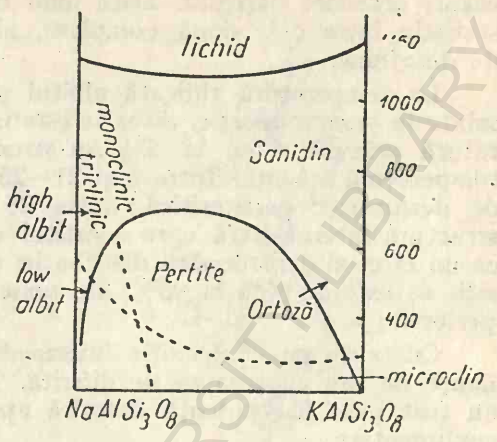


Fig. 288. Diagrama fazelor în sistemul $NaAlSi_3O_9$—$KAlSi_3O_8$ (domeniul subsolidus).

Între feldspatul potasic și cel sodic există miscibilitate completă la temperatură ridicată. Prin răcire are loc dezamestec de cristale mixte având compoziții foarte diferite. Lacuna de miscibilitate se lărgește cu scăderea temperaturii. Exsoluția are loc sub 600 °C dar în condiții de echilibru. Prin răcire bruscă anortozele se pot conserva indefinit în stare metastabilă. În fig. 288 este trasată curba solvus în domeniul subsolidus. În domeniul de nemiscibilitate are loc formarea de pertite și criptopertite, concreșteri grafice între cei doi feldspați alcalini a căror compoziție este înscrisă în curba solvus pentru fiecare temperatură.

La temperatură ridicată structura proprie sanidinului se extinde pînă aproape de compoziția albitului.

Temperatura de transformare monoclinic-triclinic scade cu creșterea proporției de feldspat potasic. Pe diagrama din fig. 288 s-a desenat și curba „high albite"—„low albite" respectiv microclin intermediar — microclin maxim.

Anortitul. Dintre modificațiile feldspatului calcic este stabil numai anortitul (triclinic). Structura sa este înrudită cu cea a albitului, dar celula elementară a anortitului are înălțime dublă: $c_0 \approx 14$ Å. Datorită acestei împrejurări, pozițiile Si în partea superioară și în cea inferioară a celulei se diferențiază, ca de altfel și setul de poziții ocupat de ionii de calciu.

În toate cazurile anortitul este caracterizat prin ordonare perfectă a atomilor de aluminiu și siliciu. Se constată însă o stare de ordine-dezordine a atomilor de calciu; aceștia sînt localizați exclusiv în unul sau altul din două complexe reticulare, rezultînd în ambele

cazuri ordonare perfectă. Dacă ionii de calciu se găsesc distribuiți statistic între cele două complexe, sîntem în prezența unei stări de dezordine.

La temperatură ridicată albitul și anortitul formează cristale mixte în orice proporție. Situația este însă foarte complexă la temperatură scăzută. Pînă la 5% An structura este cea a albitului de temperatură scăzută. Între 5 și 21—25% An se realizează structura de dezamestec peristeritică; între 26 și 70—75% An se observă o structură intermediară spre anortitul cu celula centrată care apare ca un efect al dezordonării distribuției calciului. O altă zonă de tranziție se extinde pînă la 95% An, unde se atinge starea de ordonare perfectă.

Cristalele cu compoziție intermediară sînt alcătuite din alternanțe de fișii cu compoziție diferită. Toate aceste stări structurale au fost puse în evidență datorită apariției imaginilor de difracție suplimentare.

Grupul zeoliților. Zeoliții sînt alumosilicați hidratați ai alcaliilor și elementelor alcalino-teroase, avînd caracter de tectosilicați. $O/Al + Si = 2$ și $Al_2O_3/Na_2 + K_2 + Ca + Sr + Ba = 1$. Structura cuprinde grupările tetraedrice $(Si, Al)O_4$, ai căror atomi de oxigen sînt comuni la două grupări; ansamblul este foarte deschis, cu cavități izolate sau dispuse în formă de canale, în care se găsesc localizați cationi și molecule de apă. Mobilitatea acestora explică deshidratarea progresivă cu păstrarea structurii, precum și schimbul de baze cu soluții ce conțin alți cationi.

Morfologic, zeoliții se diferențiază prin habitus prismatic pînă la fibros, lamelar pînă la foios sau izometric, ca expresie a structurii intime.

● Zeoliți fibroși. Principalii zeoliți fibroși sînt:

Natrolit	$Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$	rombic pseudopatratic
Scolecit	$Ca(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$	monoclinic pseudopatratic
Thomsonit	$NaCa_2[(Al, Si)_5O_{10}]_2 \cdot 6H_2O$	rombic pseudopatratic
Edingtonit	$Ba(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 4H_2O$	monoclinic pseudopatratic

Comuni acestor zeoliți sînt lanțuri de grupări tetraedrice dispuse după axa *z*. Gruparea complexă care se repetă este alcătuită din 5 tetraedri; dintre aceștia patru formează un inel, unul singur avînd aluminiu ca atom central. Cel de al cincilea tetraedru AlO_4 este așezat cu baza

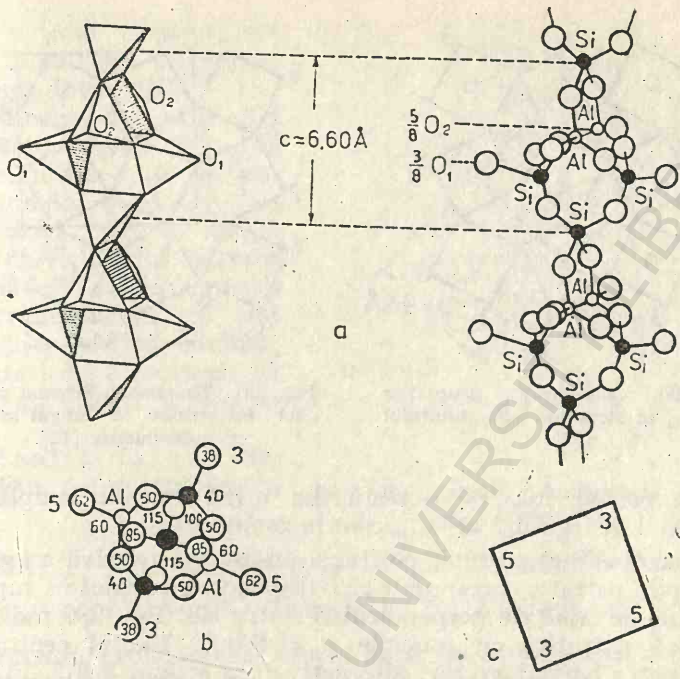


Fig. 289. *a* — Modul de înlănţuire a grupărilor tetraedrice în zeoliţii fibroşi; *b* — Înlănţuirea în lungul axei *z* cu atomii de oxigen situaţi la cotele 3/8 şi 5/8 prin care se face legătura cu alte lanţuri: *c* — Simbolul lanţului [12].

în faţa bazei tetraedrului AlO_4 din inelul amintit ; acest tetraedru AlO_4 se leagă prin trei atomi de oxigen de trei tetraedri învecinaţi AlO_4 şi SiO_4. Această unitate de cinci tetraedri se prinde cu celelalte verigi ale lanţului prin atomii de oxigen disponibili la extremităţile sale. Rămîn libere două perechi de atomi de oxigen O_1 şi O_2 situaţi la cotele 3/8 şi 5/8 şi care aparţin la 2 tetraedri SiO_4 dispuşi faţă în faţă şi la vîrfurile celor doi tetraedri AlO_4 cu bazele paralele. Prin aceşti patru atomi de oxigen lanţurile paralele cu axa *z* se leagă între ele. În fig. 289 se arată dispoziţia a două unităţi dintr-un lanţ, schematizată prin tetraedrii respectivi. În imaginea *b* se prezintă şi structura lanţului de-a lungul său cu precizarea poziţiilor atomilor O_1 şi O_2 desemnaţi ca 3 respectiv 5 după înălţimea la care se găsesc, 3/8, respectiv 5/8. Într-o expresie grafică simplă, lanţul este prezentat prin un patrat marcat de colţurile 3 şi 5.

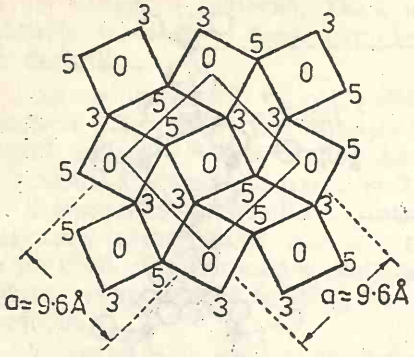


Fig. 290. Configurația grupărilor $(Si,Al)O_4$ în structura edingtonitului [12].

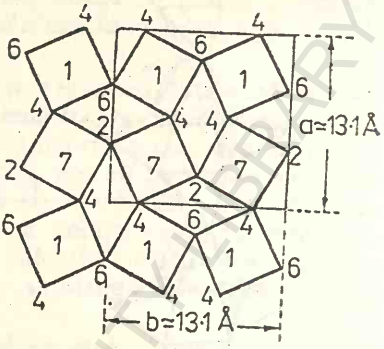


Fig. 291. Thomsonit. Schema grupărilor tetraedrice în lungul axei de pseudosimetrie [12].

Este posibil, folosind această din urmă imagine simplă, să se arate modul de legătură al lanțurilor în zeoliții fibroși.

În cazul edingtonitului, poziția și orientarea relativă a lanțurilor figurate prin patrate, corespunde cu o dispoziție simetrică în raport cu două plane de simetrie perpendiculare între ele. Fig. 290 redă celula elementară patratică cu muchile $a_0 = 9{,}6$ Å. Lanțul central este legat de patru lanțuri vecine, alternativ prin atomii 3 și 5. Înălțimea celulei corespunde unei unități de 5 tetraedri, $c_0 = 6{,}60$ Å. În cuprinsul celulei se găsesc două lanțuri.

Edingtonitul este pheudopatratic, grupul spațial $P\,42_1\,m$, $Z = 2$; $a_0 = 9{,}60$ Å, $b_0 = 9{,}60$ Å, $c_0 = 6{,}54$ Å.

În structura *thomsonitului* aranjamentul lanțurilor este diferit, ceea ce se reflectă în plane de simetrie după (010) și axe binare [010]. Simetria patratică se pierde; mineralul este rombic pseudopatratic, grupul spațial *Pnma*. $a_0 = 13{,}07$ Å, $b_0 = 13{,}09$ Å, $c_0 = 26{,}63$ Å.

Natrolitul are celula cu fețe centrate. $a_0 = 18{,}30$ Å, $b_0 = 18{,}63$ Å, $c_0 = 6{,}60$ Å determinată de corelarea lanțurilor prin axele de simetrie binare ale grupului spațial *Pdd*2. $Z = 2$. Dispunerea lanțurilor în celula rombică este arătată de fig. 292, în care se evidențiază afinitatea cu structura edingtonitului. Deosebirile sînt urmarea diferențelor de mărime ale grupărilor tetraedrice SiO_4 și AlO_4. Dacă acestea ar fi egale, toți zeoliții fibroși ar fi patratici. Alte devieri se sumează în necesitatea dublării mărimii c_0 în thomsonit.

Imaginile structurale explică și paralelismul planelor de clivaj paralele cu axa z, după care se aliniază lanțurile de tetraedri. La eding-

tonit și natrolit clivajul este perfect după (110) și (110), la thomsonit după (010).

Moleculele de apă se află în cavitățile dintre lanțurile paralele cu axa *z*, în vecinătatea atomilor O_1 și O_2, formînd astfel coloane duble. Atomii de sodiu din natrolit neutralizează sarcinile anionului tridimensional și sînt localizați în aceleași cavități, înconjurați de 2 molecule de apă și de patru atomi de oxigen.

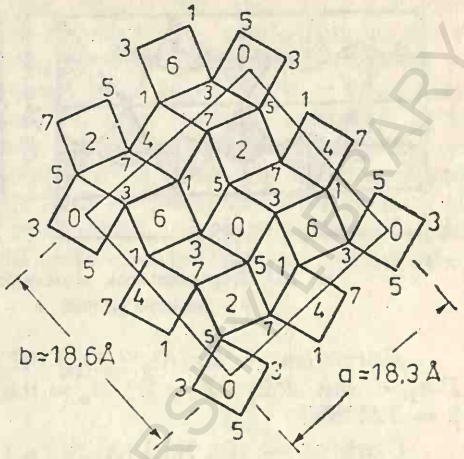


Fig. 292. Natrolit. Configurația poliedrelor SiO_4 în lungul axei [12].

● Zeoliți foioși. Dintre zeoliții foioși menționăm doi:

Heulandit $(Ca,Na_2)\,(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 6H_2O$ Pseudomonoclinic

Stilbit $(Ca,Na_2,H_2)\,(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 7H_2O$ Monoclinic

Structura heulanditului are la bază un aranjament după (010) a două treimi din tetraedrii $(Si,Al)O_4$; aceștia formează o rețea inelară bidimensională cu cîte 6 tetraedri, legați între ei prin colțuri comune. Astfel de aranjamente planare sînt prinse unele de altele grație oxigenilor disponibili și anume prin intermediul altor grupări tetraedrice; acestea reprezintă o treime din numărul lor total.

În proiecție după (010) și (001) structura se arată a fi foarte deschisă, avînd canale largi după axa *y*, mărginite de inele cu 6 grupări precum și canale după axa *z* mărginite de 5 sau 8 grupări tetraedrice (fig. 293). Ionii de calciu și sodiu împreună cu moleculele de apă se pot mișca liber în aceste canale, explicînd proprietățile esențiale ale acestor zeoliți. Cele mai intense legături se găsesc în planul (010), explicația clivajului perfect după această direcție.

Heulandit. Triclinic; pseudomonoclinic. $I\,2/m \cdot Z = 4$; $a_0 = 15{,}85$ Å $b_0 = 17{,}84$ Å, $c_0 = 7{,}46$ Å $\beta = 91°26'$.

Stilbit. Monoclinic, grupul spațial $C\,2/m \cdot Z = 4$; $a_0 = 13{,}63$ Å, $b_0 = 19{,}17$ Å, $c_0 = 11{,}31$ Å; $\beta = 129°30'$

● Zeoliți izometrici. Din această subgrupă fac parte:

Phillipsit — $(Ca_{0,5}Na,K)_3\,(Al_3Si_5O_{16}) \cdot 6H_2O$. Monoclinic, grupul spațial $P\,2_1/m$ sau $P\,2_1 \cdot Z = 2$; $a_0 = 10{,}02$ Å, $b_0 = 14{,}28$ Å, $c_0 = 8{,}64$ Å; $\beta = 125°40'$.

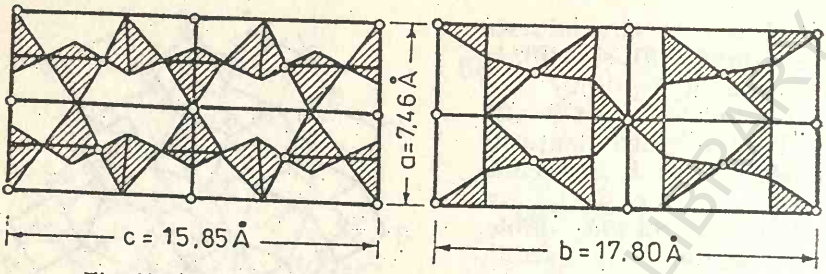


Fig. 293. Reprezentarea schematică a structurii heulanditului: *a* — proiecție pe (010); *b* — proiecție pe (001) [12].

Harmotom — $Ba(Al_2Si_6O_{16})\,6H_2O$. Monoclinic, grupul spațial $P\,a_1/m$ sau $P\,2_1 \cdot Z = 2$; $a_0 = 9{,}87$ Å, $b_0 = 14{,}14$ Å, $c_0 = 8{,}72$ Å; $\beta = 124°50'$.

Chabasit — $(Ca,Na_2)\,(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$. Hexagonal, grupul spațial $R\,3m \cdot Z = 6$; $a_{0h} = 13{,}8$ Å, $c_{0h} = 15{,}0$ Å.

În structura primelor două se disting inele cu 4 și 8 grupări $(Si, Al)O_4$. Cavitățile se dezvoltă îndeosebi la intersecția canalelor mărginite de grupările inelare care urmăresc direcțiile [100] și [010]. Asemănător celorlalți teoliți, cationii și moleculele de apă sînt localizate în aceste canale și cavități, slab legați, în măsură a se deplasa fără dificultate, păstrîndu-se intact edificiul structural de bază. Apa poate fi pierdută și readsorbită, cationii schimbați în contact cu soluții ce conțin alți cationi. Dimensiunile apreciabile ale cavităților fac imposibilă blocarea lor cu cationi sau grupări moleculare de dimensiuni similare; datorită acestor proprietăți, zeoliții găsesc o largă utilizare ca site moleculare.

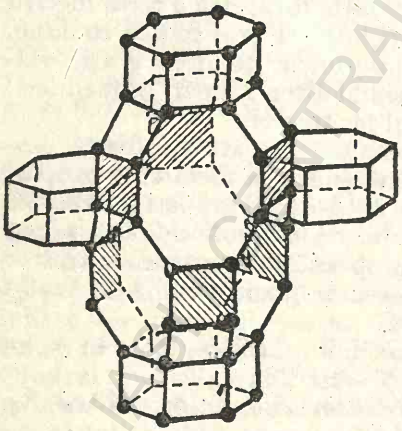


Fig. 294. Structura în formă de cușcă a chabasitului. Sînt figurate numai patru din cele șase prisme hexagonale cu centrul în colțurile celulei romboedrice [12].

Pentru a evidenția înrudirea rețelei romboedrice a chabazitului cu o rețea cubică, se folosesc constantele celulei romboedrice, $a_0 \simeq \simeq 9{,}2$ Å și $\alpha = 94°24'$, care apare ca o rețea cubică ușor deformată. Unitatea de bază este formată din două inele de tetraedri care alcă-

tuiesc o prismă hexagonală. Aceste prisme din care numai 2 sînt figurate sînt dispuse cu centrul în 6 colțuri ale celulei romboedrice (fig. 294). În figură se arată numai pozițiile atomilor de siliciu și aluminiu. Ansamblul formează o cușcă în ai cărei pereți se deosebesc șase inele cu cîte 8 grupări tetraedrice, prin care se realizează legătura cu unitățile similare învecinate. Lărgimea acestor canale este de 3,9 Å permițînd trecerea prin cristal a unor molecule de dimensiuni corespunzătoare. În aceste cavități ionii de sodiu și calciu precum și moleculele de apă au o mobilitate apreciabilă. Asociate preferențial de anumite poziții în care se manifestă forțe de atracție mai importante, ele se pot deplasa prin salturi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Azaroff I. V. *Introduction to solids.* McGraw Hill. 1960.
2. Barbu D. *Efectul Mössbauer și aplicațiile sale.* București. Editura Academiei R.S.R. 1972.
3. Barth T. *Felspars.* New York, John Willey and Sons. Inc. 1969.
4. Bolgiu C. *Cristalografie.* București. Editura Tehnică. 1974.
5. Bragg L. W. *Atomic structure of minerals.* New York, Cornell University Press. 1937.
6. Brezeanu Maria, Spacu P. *Chimia combinațiilor complexe.* București, Editura Didactică și Pedagogică, 1974.
7. Bunget I, Popescu M. *Fizica dielectricilor solizi.* București, Editura Științifică și Pedagogică, 1974.
8. Buerger M. J. *Elementary crystallography.* New York, John Willey & Sons, 1956.
9. Buerger J. M. *Contemporary crystallography.* New York, McGraw Hill, 1970.
10. Burns R.G. *Mineralogical applications of crystal field theory.* Cambridge. Univ. Press, 1970.
11. Codarcea A. *Mineralogie.* Vol 1. *Cristalografie.* Editura Didactică și Pedagogică, 1966.
12. Deer A, Howie R. A., Zussman J. *Rock forming Minerals.* Vol. 1—5. London, Longmans, 1965.
13. Drăgulescu C., Petrovici E. *Introducere în Chimia anorganică modernă.* Timișoara, Editura Facla, 1973.
14. Drăgulescu C., Petrovici E. *Chimie structurală modernă.* Timișoara, Editura Facla, 1978.
15. Flynn P. *Point defects and diffusion.* Oxford, Clarendon Press, 1972.
16. Grank—Kameniţki V. A. *Priroda strukturnîh Mineralah.* Izdatelitstvo Leningradskovo Universiteta, 1964.
17. Fyfe W. S. *Geochemistry of solids.* London, McGraw Hill, 1964.
18. Geu N. *Teoria structurală a proprietăților metalelor.* București, Editura Didactică și Pedagogică, 1980.

BCU KS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

19. Giuşcă D. *The metasomatic sequence of the lead sulfarsenites in the Binna Valley mineral deposit, Switzerland.* Editura Academiei R.S.R. Revue roumaine de Geologie.
20. Imreh B. *Cristalografie.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1966.
21. Jeludev I. S. *Simetria şi aplicaţiile ei.* Bucureşti, Editura Tehnică, 1979.
22. Iuliu Pop. *Magnetismul pămînturilor rare.* Editura Academiei R.S.R. 1968.
23. Julg A. *Chimia cuantică.* Bucureşti, Editura Ştiinţifică, 1971.
24. Kelly B. A. Groves G. W. *Crystallography and crystal defects.* London, Longmans, 1973.
25. Kittel C. *Introducere în fizica corpului solid.* Bucureşti, Editura Tehnică, 1971.
26. Luca E. *Elemente de fizică modernă.* Iaşi, Editura Junimea, 1976.
27. Macarovici C., Macarovici D. *Chimia oxizilor dubli şi utilizările lor.* Bucureşti, Editura Academiei R.S.R., 1975.
28. Marfunin A. S. *Physics of minerals and inorganic materials.* Berlin, Springer Verlag, 1979.
29. Marfunin A. S. *Spektroskopia luminesţentia i radiaţionnie ţentr v mineralah.* Moskva Nedra, 1975.
30. Murgulescu I. G. *Introducere în Chimia fizică. Atomi, molecule, legături chimice.* Editura Academiei R.S.R. 1976.
31. Murgulescu I. G., Sahini V. Em. *Introducere în Chimia fizică. Strucutra şi proprietăţile moleculelor.* Bucureşti. Editura Academiei R.S.R. 1976.
32. Negoiu O. *Structura electronică a combinaţiilor complexe.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1974.
33. Nenitescu C. D. *Chimie generală.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1979.
34. Newnham R. E. *Structure-property relations.* Berlin. Springer Verlag, 1975.
35. Nowacki W. *Die Mineralfundstelle Lengenbach im Binnatal.* Bern, Jahrbuch des Naturhistorischen Museums der Stadt Bern, 1966—1968.
36. Nowacki W. *Überblick über einige Sulfid- und Arsen-sulfosalze Kristallstrukturen.* Schw. Min. Pet. Mitt. 47, 1967.
37. Saliama Th. *Order-disorder in natural nepheline solid solutions.* Journ. Petr. 3/1, 1962.
38. Serghiescu V. *Introducere în Fizica solidului.* Bucureşti. Editura Tehnică. 1956.
39. Sirotin I. I., Saskoskaia. *Fizica cristalelor.* Bucureşti. Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1981.
40. Shuey R. T. *Semiconducting ore minerals.* Amsterdam, Elsevier Sc. Publishing Company, 1972.
41. Spray A. *Metamorphic Textures.* Oxford, Pergamon Press, 1969.
42. Stanton R. L. *Ore petrology.* New York, McGraw Hill Inc. 1972.

43. Strunz H. *Mineralogische Tabellen*. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1972.
44. Vasiliu E. *Inițiere în radioelectronica cuantică*. București, Editura Tehnică, 1974.
45. Wasson J. T. *Meteorites*. Berlin, Springer Verlag, 1974.
46. Wells A. E. *Structural inorganic chemistry*. Oxford. Clarendon Press, 1950.
47. Whyffen D. H. *Spectroscopie*. București, Editura Științifică, 1970.
48. Wooster W. A. *Tensors and group theory for the physical properties of crystalls*. Oxford, Clarendon Press, 1973.
49. Whykoff R. W. G. *Crystal structure*. New York. J. Willey, 1946.
50. * * * *Internationale Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen*. Gebrüder Bornträger, Berlin, 1935.
51. * * * Zeitschrift für Kristallographie.

Proveniența figurilor din text este semnalată în legenda acestora prin numărul lucrării corespunzătoare în lista bibliografică.

Universitatea M. I. Cuza Iași
Biblioteca de Geologie-Geografie
Cota vechie | Prețul
Ocr. Col. Inv. 27,00

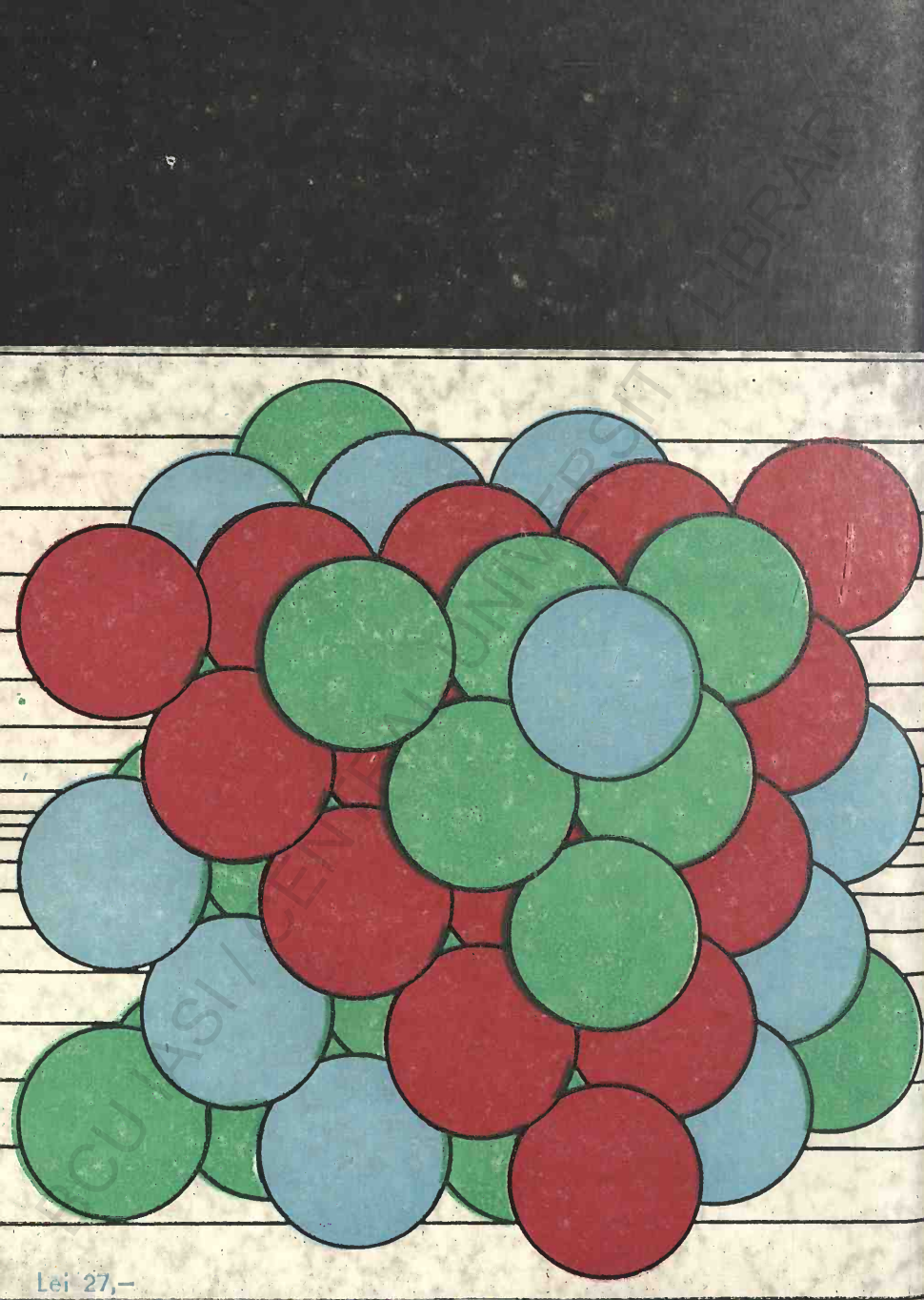
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: **IOAN CISMAȘ**
Tehnoredactor: **OLIMPIADA NISTOR**
Coperta: **THEODORA DOXAN**

Bun de tipar: 28.03.1986
Coli tipar: 22 C.Z.: 548.7

INTREPRINDEREA POLIGRAFICĂ
CLUJ-NAPOCA

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU Cluj / Central University Library

Lei 27,–